

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Petr Klus

Studijní program:

N2109 Metalurgické inženýrství

Studijní obor:

2109T035 Technologie výroby kovů

Téma: Fyzikální modelování přenosových procesů mezi kovem a struskou v lící pánvi

Physical Modelling of Transfer Processes between Metal and Slag in Ladle

Zásady pro vypracování:

1. Analýza současných literárních poznatků o problematice přenosových procesů v lící pánvi a jejich možnosti modelování.
2. Metodiky užívané pro simulaci přenosových procesů v lící pánvi a jejich stručný popis.
3. Souhrn literárních poznatků z oblasti fyzikálního modelování přenosových procesů mezi struskou a kovem v lící pánvi.
4. Experimentální studium vlivu okrajových podmínek na průběh přenosových procesů mezi struskou a kovem v lící pánvi.
5. Závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] Články z odborných časopisů fondu Ústřední knihovny, VŠB-TU Ostrava, jako např. *Hutnické listy*, *Iron & Steel Technology*, *ISIJ International*, *Metallurgical and Materials Transaction*, *Revue de Métallurgie*, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, *Stahl und Eisen*, *Steel Research International* aj.
- [2] Články z vědeckých publikací získaných pomocí e-zdrojů, jako např. *Springer Link*, *Scopus* aj. nebo z odborných databází, jako např. *Metadex*, *Metal* aj.
- [3] Sborníky z konferencí, jako např. *SteelSim*, *ISSTech*, *METAL* aj.


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karel Gryc, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Zbyněk Hudzieczek

Datum zadání: 30.11.2009

Datum odevzdání: 30.04.2010


prof. Ing. Karel Michalek, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list + zásady pro vypracování DP | 5. Textová část DP |
| 2. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 6. Seznam použité literatury |
| 3. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 7. Přílohy |
| 4. Obsah DP | |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře. Za titulním listem následují tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“.

ad 2) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. *V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.*

ad 3) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 4) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 5)

Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 7).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U

vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 6) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 7) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

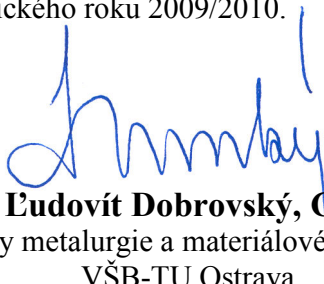
uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2009/2010.



Ostrava 30. 11. 2009

Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 - školní dílo.
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.
- Мі́stopрі́се́жне́ про́глашу́ю, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně.

V Ostravě 29. 4. 2010

Reh Klus

.....
jméno a příjmení studenta

17. USTOPADU 685 TRINEC 1 73961

.....
adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Velmi rád bych poděkoval a vyslovil uznání všem, kteří mi pomáhali při vzniku této práce. Především svému vedoucímu Ing. Karlu Grycovi, Ph.D., za trpělivé vedení mé diplomové práce a poskytnutí množství praktických rad. Dále Ing. Zbyňku Hudzieczkovi za jeho odborné konzultace, připomínky, cenné informace a námět k diplomové práci.

Nakonec bych rád poděkoval svým rodičům a přátelům za morální i finanční podporu při studiu.

Abstrakt

Tato diplomová práce se věnuje možnostem fyzikálního modelování a metodice simulace přenosových procesů mezi kovem a struskou za přítomnosti třetí plynné fáze (Ar), která slouží k homogenizaci lázně. V těchto modelových experimentech byl zkoumán vliv umístění dmyšné tvárnice a ponorné trysky na průběh přenosových procesů mezi kovem a struskou. Modelování bylo prováděno na fyzikálním modelu licí pánve sestrojeném v geometrickém měřítku 1:9. Průběh přenosových procesů byl studován na základě změn koncentrace jodu mezi vodným roztokem a parafínovým olejem a byl popsán matematickým vztahem, jehož primárním výstupem je závislost bezrozměrné koncentrace na bezrozměrném čase. Metoda stanovení úbytku jodu ve vodném roztoku spočívala v titraci thiosíranem sodným. Naměřené hodnoty jsou vyneseny do grafů. Byly diskutovány výsledky modelového výzkumu různých variant dmýchání interního plynu do licí pánve zaměřených na studium intenzity přenosových pochodů mezi kovem a struskou. Dosažené výsledky poukazují na výraznější přenos prvku během dmýchání plynu přes středovou tvárnici především při použitých průtocích 117 a 400 l.min⁻¹. Dmýchání plynu středem dna licí pánve a ponornou tryskou umístěnou ve středu pánve a hloubce 11 cm od dna je u přenosových procesů výhodnější než u excentricky umístěné dmyšné tvárnice. Účinnost přenosových procesů je podporována centrálním umístěním dmyšného elementu, resp. trysky a vyššími průtoky, což vede k intenzivnější emulgaci oleje (strusky) do vodného roztoku (oceli). Emulgací dochází ke zvětšení kontaktní plochy mezi struskou a kovem a urychlují se tak chemické reakce probíhající na jejich mezifázovém rozhraní.

Klíčová slova: ocel; sekundární metalurgie; fyzikální modelování; licí pánve; interakce kov – struska; přenos hmoty.

Abstract

This thesis devoted to the possibilities of physical modeling and simulation methodology of the transfer processes occurring between metal and slag and with the presence of a third phase – inert gas (Ar), which serves to the bath homogenization. In these modeled experiments, the effects of the location of the blowing blocks and/or immersion nozzle on the course of transmission processes between metal and slag were investigated. Modeling was performed on the physical model ladles constructed in the geometric scale of 1:9. Realization of transfer process was studied on the basis of changes in iodine concentration between the aqueous solution and paraffin oil and was described by a mathematical formula whose primary output is the dimensionless concentration dependence on dimensionless time. The method for determining loss of iodine in aqueous solution is based on sodium hyposulfite titration. The achieved results point to the significant transfer during gas blowing through the central block. Blowing gas through the center of the ladle bottom and through the immersion nozzle located in the ladle middle and the depth of 11 cm from the bottom is more advantageous than eccentrically located blowing blocks in the transition process. Efficiency of transfer processes is supported by a central location of blowing element, respectively nozzles and higher flow rates, leading to greater emulsification of paraffin oil (slag) in aqueous solution (steel). Emulsification is increasing the contact area between slag and metal, and thus is accelerating the chemical reactions taking place on this interface.

Keywords: steel; secondary metallurgy; physical modeling; ladle treatment; metal – slag interaction; mass transfer.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN	3
ÚVOD	5
1 ANALÝZA SOUČASNÝCH LITERÁRNÍCH POZNATKŮ O PROBLEMATICE PŘENOSOVÝCH PROCESŮ V LICÍ PÁNVI A JEJICH MOŽNOSTÍ MODELOVÁNÍ	7
1.1 Reakce mezi roztaveným kovem a roztavenou struskou.....	7
1.1.1 Rovnovážné rozdělení složek mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalnými fázemi.....	7
1.1.2 Základy kinetiky reakcí mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalnými fázemi	8
1.2 Reakce odsíření	10
1.2.1 Odsíření oceli v licí pánvi	10
1.2.2 Vliv chemického složení strusky na proces odsíření	13
1.2.3 Vliv ztekucujících přísad	13
1.2.4 Vliv zásaditosti strusky	14
1.2.5 Vliv oxidů železa a manganu	15
1.2.6 Vliv teploty	15
1.2.7 Faktory řídící obsah síry v oceli při její rafinaci v pánvi	16
2 MOŽNOSTI FYZIKÁLNÍHO MODELOVÁNÍ PŘENOSOVÝCH PROCESŮ MEZI KOVEM A STRUSKOU V LICÍ PÁNVI	17
2.1 Teoretické pohledy na simulování přenosových procesů	17
2.2 Metodiky modelování přenosových procesů v licí pánvi.....	20
2.2.1 Využití jodu.....	21
2.2.2 Využití thymolu	25
2.2.3 Využití kyseliny benzoové.....	26
2.3 Vliv přítomnosti „struskové fáze“ na přenosové procesy.....	28
2.4 Emulgace strusky a kovu.....	34
2.5 Oblast „struskového“ oka	37
3 SOUHRN LITERÁRNÍCH POZNATKŮ	42

4	EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM Vlivu OKRAJOVÝCH PODMÍNEK NA PRŮBĚH PŘENOSOVÝCH PROCESŮ MEZI KOVEM A STRUSKOU V LICÍ PÁNVI	44
4.1	Popis modelu.....	44
4.2	Popis metodiky	45
4.2.1	Příprava roztoků	46
4.2.2	Příprava experimentu	48
4.3	Průběh experimentu a provedené modelové varianty	48
4.4	Vyhodnocení dosažených výsledků.....	51
4.4.1	Chemická analýza odebraných vzorků	51
4.4.2	Transformace výsledků modelování na podmínky reálné licí pánve.....	53
4.4.3	Diskuze dosažených výsledků	54
5	ZÁVĚR	58
	LITERATURA	60
	SEZNAM TABULEK	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	63

SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN

a_i	aktivita složky i v roztoku (1),
K	Nernstova rovnovážná konstanta (1),
T	teplota (K),
$N_{(A),[A]}$	molární zlomek složky A ve strusce a kovu (1),
$\gamma_{(A),[A]}$	součinitel aktivity složky A ve strusce a kovu (1),
f	aktivitní součinitel (1),
k	konstanta (s^{-1}),
B	zásaditost (bazicita) (1),
L_s	rozdělovací součinitel (1),
$w_{(s),[s]}$	hmotnostní podíl síry ve strusce a kovu (%),
$n_{zb.}$	látkové množství ($\text{mol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ strusky),
ΔH	entalpie ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$),
D	difuzivita ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
L	tloušťka vrstvy (m),
K	koeficient přenosu hmoty ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),
π	ludolfovo číslo (1),
t_e	celkový čas kontaktu kapalin na rozhraní (s),
J	hmotnostní tok ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),
$k_{m,s}$	koeficient přenosu hmoty kovové a struskové fáze ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),
$c_{m,s}$	koncentrace v objemu kovové a struskové fáze ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
$c'_{m,s}$	koncentrace na rozhraní ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
h	poměr rozdělení koncentrací na rozhraní struska – kov; výška kovu (m),
$Area$	plocha průřezu pánve (m^2),
Q	průtoková rychlost plynu ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),
$k_w A$, k_w	objemový koeficient přenosu hmoty ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),
K_{BA}	objemový koeficient přenosu hmoty ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),
β	konstanta určená experimentálně (1),
A	oblast mezifázového rozhraní (m^2),
ρ	hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
ν	kinematická viskozita ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
H_s	tloušťka vrstvy strusky (m),
$H'_s \cdot H_1'^{-1}$	relativní tloušťka vrstvy strusky (m),
Q_v	objemový průtok na díle ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),
Q'_v	objemový průtok na modelu ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),
α_3	poměr mezi potřebnými délkami homogenizačního dmýchání při zkoumané a při „nulové“ relativní tloušťce vrstvy strusky (1),
A_{es}	plocha struskového oka (m^2),
H	výška strusky (m),
g	gravitační zrychlení ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$),
d_{es}	průměr oblasti struskového oka (m^2),

θ	bezrozměrný čas (-); úhel směsné zóny (°),
Q^*	bezrozměrný průtok plynu (-),
h^*	bezrozměrná výška kovu (-),
ρ^*	bezrozměrná hustota (-),
(aq)	vodní fáze,
(s)	olejová, strusková fáze,
c	koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
V_{tit}	objem titračního činidla (ml),
c_{tit}	koncentrace titračního činidla ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
R^2	index spolehlivosti (1),
St, A	pozice umístění dmyšného elementu,
\tilde{c}	bezrozměrná koncentrace (-),
V_{θ}	objem vzorku (ml),
t	čas měření experimentu (s),
τ	celkový čas trvání experimentu (s),
τ_0	počáteční čas (s),

ÚVOD

Vysoké požadavky na kvalitu a vlastnosti oceli byly důsledkem zavedení tzv. „sekundární metalurgie“, která představuje několik druhů pánvového zpracování tekuté oceli mimo vlastní výrobní agregát. Sekundární metalurgie je dnes nepostradatelným článkem moderní výroby oceli a zahrnuje celou řadu druhů rafinačního zpracování: dezoxidaci, odstranění nežádoucích plynů (vodík, dusík), vysoké oduhličení a odsíření, legování, ohřev, homogenizaci tekuté oceli, modifikaci vměstků, zlepšení čistoty oceli a úpravu teploty pro následný proces odlévání.

Operace výroby a rafinace oceli jsou prováděny za relativně vysokých teplot a přenos hmoty mezi dvěmi nemísitelnými kapalinami (struskou a kovem) hraje důležitou roli při snižování obsahu nečistot ve vyrobené oceli. Přenos hmoty je během rafinace tekuté oceli podporován zejména dmýcháním inertních plynů přes porézní tvárnice umístěné ve dně licí pánve nebo přes trysku ponořenou do ocelové lázně.

V průběhu rafinace kovu hraje dmýchání plynu důležitou roli především z důvodu podpory míchání kovové taveniny v metalurgických nádobách, čímž se zamezí rozvrstvení koncentračního a teplotního pole a zvýší rychlost průběhu homogenních a heterogenních chemických reakcí. Dmýchání plynu podporuje nejen turbulentní míchání, ale díky lokálnímu vzedmutí hladiny a emulgaci strusky také zvětšení kontaktní plochy mezi interakčním fázemi.

Reakce probíhající v licí pánvi během rafinace kovu, jsou často velmi složité. Jejich produkty se mohou navzájem ovlivňovat a zahrnovat společný přechod komponent mezi přítomnými fázemi. Mezi rafinační operace oceli patří např. oduhličení, odsíření, odfosfoření, flotace vměstků, odstraňování H a N. Mezi nimi představují odsíření a odfosfoření důležité technologické operace potřebné k zajištění vysoké kvality finálního výrobku.

Přenos hmoty lze rozdělit v metalurgických procesech podle typu vyskytujících se interakcí do čtyř kategorií:

- přenos hmoty mezi plynem a kapalinou (adsorpce a desorpce plynu nebo reakce plyn – kapalina),
- mezi kapalinou a kapalinou (reakce struska – kov),
- mezi pevnými částicemi a kapalinou (reakce se struskotvornými přísadami nebo vyzdívkou)
- nebo mezi pevnými částicemi a plynem (flotace vměstků).

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi fyzikálního modelování přenosových procesů mezi kovem a struskou v licí pánvi. První část je věnována reakcím probíhajícím mezi dvěmi navzájem nemísitelnými kapalinami, reakci odsíření v licí pánvi, včetně vlivů působících na průběh této reakce (chemické složení strusky, zásaditost strusky, oxidy železa a manganu, ztekucující přísady, teplota) a také faktorům řídícím obsah síry v oceli při její rafinaci v licí pánvi. Dále je v první části proveden literární rozbor prací týkajících se modelování přenosových procesů mezi kovem a struskou za současného dmýchání inertního plynu do licí pánve, vlivu přítomnosti struskové fáze na přenosové procesy, emulgace strusky do kovu a oblasti „struskového“ oka. V závěru teoretické části je provedeno shrnutí získaných poznatků z této oblasti modelování.

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na využití nové metodiky fyzikálního modelování přenosových procesů mezi kovem a struskou v lící pánvi a studium vlivu okrajových podmínek (průtok plynu, způsob volby dmýchání – dmyšným elementem nebo ponornou tryskou, umístění dmyšné tvárnice) na průběh těchto procesů. Je proveden popis fyzikálního modelu lící pánve, použité metodiky, přípravy jednotlivých roztoků, samotný průběh a použité varianty experimentu a analýza dosažených výsledků.

1 ANALÝZA SOUČASNÝCH LITERÁRNÍCH POZNATKŮ O PROBLEMATICE PŘENOSOVÝCH PROCESŮ V LICÍ PÁNVI A JEJICH MOŽNOSTÍ MODELOVÁNÍ

V první části této práce je pozornost zaměřena na reakce probíhající mezi struskou a kovem. Dále je v souvislosti s prováděnými experimenty popsána reakce odsíření z pohledu molekulární a iontové teorie při mimopecním zpracování oceli, vlivy působící na proces odsíření a faktory řídící obsah síry v oceli při její rafinaci v pánvi.

1.1 Reakce mezi roztaveným kovem a roztavenou struskou

Z pohledu molekulární teorie roztavených strusek přecházejí při reakcích mezifázovou hranicí struska – kov elektroneutrální molekuly nebo atomy. Tvoří – li přecházející molekuly nebo atomy v obou fázích zředěné roztoky, pak rychlost jejich přechodu bude úměrná jejich koncentracím v obou uvažovaných fázích.

Oproti tomu je potvrzeno, že roztavené strusky jsou úplně elektrolyticky disociovány na kationty a anionty. Vyjdeme – li z této skutečnosti, je pochopitelné, že na reakce mezi struskou a kovem musíme pohlížet jako na elektrochemické reakce, na nichž se podílejí ionty s kladnými nebo zápornými elektrickými náboji [1].

1.1.1 Rovnovážné rozdělení složek mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalnými fázemi

Roztavený kov a roztavená struska představují heterogenní soustavu o dvou prakticky nemísitelných fázích, ve které se jednotlivé složky v různé míře rozdělují mezi obě uvažované fáze. Mezi aktivitami rozdělující se složky, která je rozpustná v obou fázích, platí ustavení rozdělovací rovnováhy jednoduchý vztah:

$$K'_A = \frac{a_{(A)}}{a_{[A]}} = f(T) \quad (1)$$

kde K'_A je Nernstova rozdělovací konstanta (-),

$a_{(A)}$ - aktivita složky A v roztavené strusce (1),

$a_{[A]}$ - aktivita složky A v roztaveném kovu (1),

T - teplota (K).

podle něhož je za dané teploty poměr aktivit složky A ve dvou rovnovážných, navzájem nemísitelných kapalných fázích veličinou stálou. Konstanta udávající při dané teplotě příslušný poměr aktivit, jenž nezávisí na množství rozdělující složky, se nazývá Nernstovým rozdělovacím součinitelem. Takto definovaná rovnováha platí pouze tehdy, je – li rozdělující se látka A přítomna v obou fázích v téže formě.

Z rovnice (1) vyplývá, že volbou teploty a aktivity uvažované složky ve strusce je určená zároveň její aktivita v roztaveném kovu. Bude – li jedna fáze látkou nasycena, musí být vzhledem k definici Nernstova rozdělovacího zákona současně nasycena i fáze druhá. Rozděluje-li se mezi uvažovanými fázemi více navzájem chemicky indiferentních složek, pak se rozdělení každé složky řídí vlastním rozdělovacím součinitelem, který nezávisí na rozdělovacích součinitelích ostatních složek. Pak můžeme rovnici (1) vyjádřit ve tvaru

$$K'_A = \frac{N_{(A)} \cdot \gamma_{(A)}}{N_{[A]} \cdot \gamma_{[A]}} \quad (2)$$

kde $N_{(A)}$, $N_{[A]}$ jsou molární zlomky složky A ve strusce a kovu za rovnováhy (1),
 $\gamma_{(A)}$, $\gamma_{[A]}$ - součinitele aktivit složky A ve strusce a kovu (1).

Uvedená rovnice naznačuje způsoby, jimiž se může využitím rozdělovacího zákona snížit obsah složky A v kovu; toho lze dosáhnout zejména:

- snížením obsahu složky A ve strusce (např. stahováním strusky při odfosfořování a vytvořením strusky nové);
- zvýšením množství strusky;
- snížením součinitele $\gamma_{(A)}$ ve strusce vazbou složky (A) s jinou složkou (X) na sloučeninu (AX), (např. při difúzní dezoxidaci oceli);
- zvýšením součinitele aktivity $\gamma_{[A]}$ v kovu snížením vazby složky [A] s jinými složkami kovu.

Pro praktické účely se do rovnice (1) místo aktivit dosazují koncentrace složek, které byly zjištěny z pokusných pracovních taveb a zpravidla zcela přesně neodpovídají podmínkám rovnováhy, dle zápisu

$$L'_A = \frac{(A)}{[A]} = \frac{N_{(A)}}{N_{[A]}} = K'_A = \frac{\gamma_{[A]}}{\gamma_{(A)}} \quad (3)$$

kde L'_A je rozdělovací součinitel,
 (A) - složka A ve strusce,
 [A] - složka A v kovu.

Z rovnice (2) a (3) vyplývá, že u metalurgických soustav rozdělení složek mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem závisí nejen na teplotě, ale i na složení obou stýkajících se fází. V tomto případě je proto i hodnota součinitele rozdělení funkcí teploty a chemického složení tavenin [1].

1.1.2 Základy kinetiky reakcí mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalnými fázemi

Reakce mezi složkami nacházejícími se ve dvou kapalných fázích, např. struska - kov mohou v podstatě probíhat dvojím způsobem.

1. Rovnováha reakce se ustavuje na mezifázovém rozhraní kapalin a celkovou rychlost reakce určuje rychlost přenosu jednotlivých složek v obou fázích směrem k mezifázovému rozhraní a v opačném směru,
2. Rozdíl mezi koncentracemi reagujících složek na mezifázovém rozhraní nemísitelných kapalin a ve vnitřním objemu obou fází je prakticky zanedbatelný. Celkovou rychlost reakce v tomto případě určuje rychlost jednotlivých chemických reakcí v mezifázovém rozhraní.

V nejjednodušším případě, jde – li o rozdělení jediné látky, např. A, ve dvou navzájem nemísitelných fázích

$$[A]_{kov} \xrightarrow{\leftarrow} (A)_{struska} \quad (4)$$

kde $[A]$ je složka A v roztaveném kovu,
 (A) - složka A v roztavené strusce.

dochází k přenosu látky z vnitřního objemu fáze I (roztavený kov) k mezifázovému rozhraní a k přenosu této látky od tohoto mezifázového rozhraní do vnitřního objemu fáze II (roztavená struska).

Ve složitějším případě, bude-li jednu kapalinu fází představovat tavenina dvou kovů A a B a druhou kapalnou fází roztavená struska s odpovídajícími kationty A^{2+} a B^{2+} , popřípadě dalšími, které se však reakce nebudou zúčastňovat. Lze reakci mezi uvedenými složkami vyjádřit rovnicí

$$[A] + (B^{2+}) = [B] + (A^{2+}) \quad (5)$$

kde A označuje např. Mn, Ni apod.,
 A^{2+} odpovídající kationty Mn^{2+} , Ni^{2+} apod.,
 B označuje např. Fe apod.,
 B^{2+} odpovídající kationty Fe^{2+} .

Celková reakce se bude potom skládat z těchto dílčích článků:

- z difúze A z vnitřního objemu roztaveného kovu k mezifázovému rozhraní;
- z difúze iontů B^{2+} z vnitřního objemu strusky k mezifázovému rozhraní;
- z vlastní zvrtné chemické reakce (5) na mezifázovém rozhraní, která sama o sobě se může skládat z několika individuálních článků;
- z difúze B od mezifázového rozhraní do vnitřního objemu roztaveného kovu;
- difúze iontů A^{2+} od mezifázového rozhraní do vnitřního objemu strusky.

Za předpokladu, že se na mezifázovém rozhraní ustaví chemická rovnováha, bude rovnovážná konstanta K vyjádřena vztahem

$$K = \frac{a_{[B]} \cdot a_{(A^{2+})}}{a_{[A]} \cdot a_{(B^{2+})}} \quad (6)$$

kde a s příslušnými indexy označuje aktivitu jednotlivých reagujících složek v odpovídajících fázích.

Vyjádření rychlosti jednotlivých dílčích článků a celkové reakce je i u nejjednodušších reakcí mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem velmi obtížné a vyžaduje stanovení řady zjednodušujících předpokladů. Ve vícesložkových soustavách jsou poměry mnohem složitější a vyjádření celkové rychlosti reakce a rychlosti jednotlivých dílčích článků vyžaduje často velký počet rovnic a zjednodušujících předpokladů.

Podle představ iontové teorie roztavených strusek probíhají na mezifázovém rozhraní roztavená struska – roztavený kov elektrochemické reakce, na nichž se podílejí ionty s kladnými a zápornými elektrickými náboji [1].

Během rafinace oceli dochází k mnoha reakcím a rozdělením prvků jako kyslíku, manganu, chromu, fosforu, síry ad. mezi kovem a struskou. V této práci je pozornost

zaměřena na přechodové procesy, především proces přechodu síry z kovu do strusky, a z tohoto důvodu je následující část věnována reakci odsíření.

1.2 Reakce odsíření

Síra náleží k prvkům, které mají převážně záporný vliv na vlastnosti oceli. Proto je jedním z nejdůležitějších úkolů metalurgie výroba oceli s nízkým obsahem síry. Avšak síra v oceli může působit i pozitivně. Zvyšuje obrobiteľnosť oceli, čehož se využívá u tzv. *automatových ocelí*. Automatové oceli jsou oceli se záměrně vyšším obsahem S (až 0,1 - 0,3 %), které jsou určeny pro běžnou výrobu šroubů a matic na strojních automatech. Ocel s tímto obsahem síry má „lámavou“ třísku, což zlepšuje její obrobiteľnosť. Vyloučené sulfidy FeS působí rovněž při obrábění jako tzv. mazadlo tzn., že vytváří mezivrstvu mezi ocelí a řezným nástrojem, která podstatně snižuje opotřebení tohoto nástroje. Garantovaného obsahu síry se rovněž využívá u oceli *SBQ* (*Special Bar Quality*), která je určena k výrobě speciálních tyčí. Odsíření je technologicky důležitý pochod sekundární metalurgie, jemuž je věnována značná pozornost.

1.2.1 Odsíření oceli v lící pánvi

Protože nejčastější odsířující složkou pánvových strusek je oxid vápenatý, je možno proces odsíření oceli charakterizovat reakcí:



Slučovací volná entalpie CaO je zápornější než slučovací volná entalpie CaS a tudíž k odsíření podle rovnice (1) může dojít pouze za předpokladu, že uvolněný kyslík bude vázán na stabilní sloučeninu a tak odváděn z reakční soustavy. Z rovnovážné konstanty reakce (7)

$$K_S = \frac{a_{[O]} \cdot a_{(CaS)}}{a_{[S]} \cdot a_{(CaO)}} \quad (8)$$

kde K_S je rovnovážná konstanta (-),
 $a_{[O,S]}$ - aktivita kyslíku a síry v oceli (1),
 $a_{(CaS,CaO)}$ - aktivita CaS a CaO ve strusce (1).

Z rovnovážné konstanty lze obsah síry v oceli vyjádřit vztahem

$$[S] = \frac{1}{K_S} \cdot \frac{a_{[O]}}{f_S} \cdot \frac{a_{(CaS)}}{a_{(CaO)}} \quad (9)$$

kde $[S]$ je obsah síry v oceli (%),
 f_S - aktivitní koeficient síry v oceli (1).

Teplotní závislost rovnovážné konstanty reakce (7) vyjadřuje vztah

$$\log K_S = -\frac{4583}{T} + 1,05 \quad (10)$$

Podle iontové teorie se přes hranici kov-struska přemísťují nabitě částice. Při oxidaci uhlíku, křemíku a fosforu přecházejí ze strusky do kovu anionty kyslíku, při odsíření v opačném směru anionty síry [2, 3].

Iontová teorie vyjadřuje odsíření tímto vztahem:



Přítom přechod aniontů síry do strusky je doprovázen opačným přechodem aniontů kyslíku ze strusky do kovu, což je děj bránící nahromadění nábojů:



Rovnovážnou konstantu pro reakci (14) můžeme vyjádřit vztahem (15) [2]:

$$K_o^s = \frac{x_{(S^{2-})} \cdot \gamma_{(S^{2-})} \cdot w_{[O]} \cdot f_{[O]}}{x_{(O^{2-})} \cdot \gamma_{(O^{2-})} \cdot w_{[S]} \cdot f_{[S]}} \quad (15)$$

kde $x_{(S^{2-}, O^{2-})}$ je hmotnostní podíl kyslíku a síry ve strusce (1),

$\gamma_{(S^{2-}, O^{2-})}$ - aktivitní součinitel kyslíku a síry ve strusce (1),

$w_{[O, S]}$ - hmotnostní podíl kyslíku a síry v oceli (1),

$f_{[O, S]}$ - aktivitní koeficient kyslíku a síry v oceli (1).

Čistě iontová teorie procesu odsíření je přibližná, protože nevyjadřuje odsířovací vlastnosti jednotlivých oxidů (CaO , MgO , FeO , MnO aj.). Vápníkový aniont Ca^{2+} přednostně váže sulfidový aniont S^{2-} , a součinitel aktivity $\gamma_{(S^{2-})}$ se zmenšuje a tím vzrůstá rozdělovací součinitel síry. Oxidy snižující aktivitu CaO ve strusce zhoršují odsířovací schopnost strusky (např. SiO_2).

Do 25 hmotn. % SiO_2 ve strusce může být rovnice (15) použita bez zavedení součinitelů aktivit, tj. ve tvaru

$$K_o^s = \frac{x_{(S^{2-})} \cdot w_{[O]} \cdot f_{[O]}}{x_{(O^{2-})} \cdot w_{[S]} \cdot f_{[S]}} \quad (16)$$

Rozdělovací součinitel síry za předpokladu, že $f_{[O]}=1$ a $f_{[S]}=1$ lze vyjádřit vztahem

$$L_s' = \frac{w_{(S)}}{w_{[S]}} = \frac{K_o^s \cdot x_{(O^{2-})}}{w_{[O]}} \quad (17)$$

Velikost L_s' je přímo úměrná hodnotě rovnovážné konstanty a její zvýšení znamená zlepšení podmínek pro odsíření oceli. Všechny dezoxidační prvky budou podporovat odsíření oceli. Na hodnotu rozdělovacího součinitele síry má vliv řada činitelů a jejich vliv je nutno posuzovat komplexně vzhledem ke kinetice odsíření. Proces odsíření je podporován nízkou aktivitou kyslíku v železe a současně vysokou aktivitou síry. Dále je odsíření podporováno přítomností prvků schopných tvořit v tavenině železa se sírou samostatnou sulfidickou fází, která bude přecházet do strusky. Přítomnost dalších prvků v železe má vliv na aktivitu síry v různém rozsahu. Obzvláště výrazně se v tomto směru projevuje uhlík, křemík a fosfor, tj. prvky přítomné ve větším množství v surovém železe, které zvyšují termodynamickou aktivitu síry, a proto zlepšují podmínky odsíření zejména ve vysoké peci [2].

Při odsiřování oceli má určitou úlohu odsíření účinkem manganu rozpuštěného v oceli:



Názory na vliv manganu se různí. Pro odsíření manganem za vysokých teplot nejsou vhodné podmínky, navíc mangan snižuje aktivitu síry. Podmínkou pro odsíření železa manganem je vyloučení MnS nebo tuhých roztoků typu $m MnS \cdot n FeS$ jako samostatné fáze. Rozpustnost sulfidických vměstků tohoto typu v roztaveném železe závisí na poměru FeS/MnS . Existence tuhých roztoků v soustavě $Fe-Mn-S$ je vázána na nízkou teplotu a vysoký obsah manganu v kovu. Příznivý vliv na odsíření manganem má zvýšený obsah uhlíku, posunující oblast tuhých roztoků směrem k nižším obsahům manganu a síry. Odsíření manganem má proto význam u slitin železa s vyšším obsahem uhlíku (surové železo). Příznivý vliv obsahu manganu v oceli se projevuje až při nízkých teplotách při tuhnutí oceli, kdy má mangan příznivý vliv na složení a tvorbu vměstků [2].

Přestože je většina síry při ocelářských pochodech odstraňována pomocí strusky, s rozvojem procesů pracujících s dmýcháním kyslíku nabývá stále větší důležitosti i odstraňování síry přechodem do atmosféry. Povrchová aktivita síry v kovu i ve strusce umožňuje její částečný přechod do plynné fáze i při poměrně nízkých koncentracích.

Podmínkou však je oxidační atmosféra. Nejpravděpodobnější průběh odstranění síry ze strusky do plynné fáze:



Odsíření plynnou fází, kdy se síra vylučuje ve formě oxidu siřičitého, je však nebezpečné exhalacemi, zvýšeným napadením vyzdívky a vyšším opotřebením odprašovacího zařízení.

V provozních podmínkách se obvykle při pochodech odsíření nedosahuje termodynamické rovnováhy. Je to způsobeno zejména kinetickými poměry reakcí. Základní kinetickou rovnici z hlediska odsiřování lze vyjádřit vztahem:

$$\frac{dw_s}{dt} = k \cdot w_{[S]}^n \quad (23)$$

kde k je rychlostní konstanta,

n – konstanta určující řád reakce.

Hodnota n se bude měnit v závislosti na druhu strusky použité při odsiřování (pro kyselé strusky $n < 1$ a pro zásadité $n = 1$). Prvky ovlivňují rychlost odsíření rozdílně a jejich vliv se liší, jestliže působí pod zásaditou nebo kyselou struskou. Pro odsíření zásaditými struskami zvyšují legující prvky rychlost odsíření v pořadí uhlík, vanad, chrom, křemík, titan, mangan, hliník; pod kyselými struskami v pořadí uhlík, vanad, chrom, křemík, mangan, titan, bor, hliník. V obou případech je vliv uhlíku největší. Obecně se dá reakce odsíření popsat ději probíhajícími v tomto pořadí:

1. Difúze síry v kovu k mezifázovému rozhraní roztavený kov-roztavená struska a difúze aniontů (O^{2-}) ve strusce k mezifázovému rozhraní.
2. Reakce (11) na mezifázovém rozhraní.
3. Difúze kyslíku od mezifázového rozhraní do vnitřního objemu kovu a difúze aniontů (S^{2-}) od mezifázového rozhraní do vnitřního objemu strusky.

Limitující etapou v zásaditých, neutrálních i slabě kyselých struskách soustavy $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$ je difúze iontů S^{2-} . Jen ve velmi kyselých struskách je možný kinetický režim reakce odsíření. V zásaditých struskách je ovlivněn řád reakce teplotou – řád reakce se zvýšením teploty roste. To je vysvětlováno urychlením uhlíkové reakce a lepším promícháním strusky. Na počátku procesu odsíření je rychlost přechodu síry do strusky velmi vysoká. Jestliže dostatečně rychle neprobíhají reakce umožňující pevnou vazbu zplodin ve strusce, může docházet ke zpětnému přechodu síry do kovu. Zvyšováním zásaditosti strusky postupným rozpouštěním zásaditých struskotvorných látek je však možný další přechod síry do strusky vlivem zlepšení termodynamických podmínek procesu odsíření [2].

1.2.2 Vliv chemického složení strusky na proces odsíření

Základní vliv na průběh odsíření a na dosahovaný stupeň odsíření má chemické složení odsiřovací strusky. Ocelářské strusky jsou tvořeny zásaditými, kyselými a amfoterními oxidy, struskotvornými přísadami, zplodinami vzniklými reakcí mezi struskou, roztaveným kovem a žárovzdornými materiály. V závislosti na teplotě a vzájemném poměru složek jsou disociovány na jednoduché anionty a kationty, popřípadě vázány, na komplexní anionty. Nejdůležitější kationty přítomné v ocelářských struskách tvoří dvě skupiny:

- kationty s většími rozměry a poměrně malými náboji, k nimž patří Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ,
- kationty s poměrně malými rozměry a velkými náboji, schopné tvořit a anionty kyslíku stálé komplexní anionty, kam patří kationty Si^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} .

Z aniontů, důležitých z hlediska odsíření, mají největší význam jednoduché anionty O^{2-} a S^{2-} a stabilní anionty SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} .

Z rozdílů iontových poloměrů vyplývá přednostní vazba sulfidového aniontu na největší kationt Ca^{2+} [2].

1.2.3 Vliv ztekucujících přísad

Snížení viskozity strusky vhodnými ztekucujícími přísadami vede k urychlení procesu odsíření následkem vytvoření homogenní, málo viskózní strusky. Používané ztekucující přísady však nepůsobí pouze na ztekucení strusky, ale samy v různé míře ovlivňují odsíření oceli. K ztekucujícím přísadám je možno zařadit bauxit, šamotové zlomky a okuje, přičemž základní složky těchto přísad, způsobující ztekucení strusky, jsou oxid hlinitý a oxidy železa.

Rozdílnost vlivu oxidu hlinitého na odsíření v různých druzích strusek vyplývá z jeho amfoterního charakteru. Oxid hlinitý je buď inertní složkou, nebo se chová ve struskách s poměrem $CaO/SiO_2 < 1,39$ jako zásada a při poměru $CaO/SiO_2 > 1,39$ jako kyselá složka. S nárůstem iontů Al^{3+} dochází ke snížení viskozity, poněvadž jsou narušeny složité hlinito-křemičitanové kyslíkové komplexy a snižuje se počet pevných kovalentních vazeb.

Při částečné záměně oxidu křemičitého ve struskách oxidem hlinitým se snižuje obsah síry následkem toho, že oxid hlinitý váže menší množství iontů kyslíku než oxid křemičitý [2]:



Používané ztekucující přísady mají i některé nevýhody, které jejich použití omezují. Při použití bauxitu se zředěním strusky snižuje její zásaditost vneseným oxidem křemičitým a také se intenzivně ochlazuje lázeň. Působí tedy dva protikladné jevy: ztekucení následkem změny chemického složení a zhoršení podmínek odsíření z důvodu snížení teploty.

Vliv oxidů železa na odsíření z hlediska termodynamiky procesu odsíření je nepříznivý. Poněvadž je ale někdy rychlost tvorby zásadité strusky pro odsíření důležitější než obsah oxidů železa, jsou oxidy železa ve formě okujů používány pro zředění strusky. Jejich použití umožní rychlé rozpouštění kousků vápna a rychlý nárůst zásaditosti, potřebný pro dostatečně rychlé odsíření [2].

1.2.4 Vliv zásaditosti strusky

Jednou z hlavních podmínek odsíření oceli je dostatečně vysoká zásaditost strusky. Z hlediska iontové teorie roztavených strusek je mírou zásaditosti strusek koncentrace iontů, které jsou schopny dávat elektronové dvojice. V roztavených struskách mohou poskytovat elektronové dvojice zejména anionty kyslíku. Při rozpouštění oxidu vápenatého, manganatého, hořečnatého a železnatého dochází k jejich disociaci a vznikají kyslíkové anionty určující zásaditost strusek. Při rozpouštění kyselých oxidů se koncentrace kyslíkových iontů ve strusce snižuje vlivem tvorby složitých aniontových komplexů; tím zásaditost strusky klesá. Na poklesu zásaditosti se podílí hlavně SiO_2 , poněvadž vzniklé anionty, vytvořené vazbou O^{2-} na Si^{4+} , pevně váží značné množství aniontů kyslíku. Z hlediska odsíření oceli je ve strusce nejdůležitější oxid vápenatý. Protože vápníkový kationt Ca^{2+} přednostně váže sulfidový aniont S^{2-} před aniontem kyslíku, dochází ve strusce ke snížení hodnoty součinitele aktivity $\gamma_{(\text{S}^{2-})}$, a tím i k růstu rozdělovacího součinitele L_S . Oxid hořečnatý a manganatý jsou ve srovnání s oxidem vápenatým slabšími zdroji kyslíkových iontů, ve strusce působí více na snížení aktivního součinitele kyslíku než na snížení aktivního součinitele síry. Protože stupeň odsíření závisí na poměru $\gamma_{(\text{O}^{2-})}/\gamma_{(\text{S}^{2-})}$, náhrada oxidu vápenatého těmito oxidy ve strusce vede ke zhoršení termodynamických podmínek odsíření. Oxidy snižující aktivitu oxidu vápenatého ve strusce zhoršují odsiřovací schopnost strusky. Nejnepříznivější vliv má v zásadité strusce přítomnost oxidu křemičitého. Křemičitanové ionty nejen váží značné množství kyslíku, ale v souladu s teorií mikronestejnorodosti struskových tavenin se kolem nich také rozmísťují slabé kationty Ca^{2+} , čímž se aktivita Ca^{2+} , a tím i schopnost vázat S^{2-} , dále snižuje. Podle teorie mikronestejnorodosti se rozmísťují v tavenině „silné“ kationty s velkým iontovým potenciálem, tj. s relativně malým rozměrem a větším nábojem, okolo „silných“ aniontů vyznačujících se rovněž vysokou hodnotou iontového potenciálu, tj. majících relativně větší náboj při malém rozměru; podobně „slabé“ kationty s relativně malým nábojem a větším rozměrem mají snahu se obklopovat „slabými“ anionty. Obdobným, i když slabším způsobem se projevuje také vliv oxidu fosforečného a oxidu hlinitého [2].

Zásaditost strusek bývá zpravidla vyjadřována jako rozdíl součtu hmotnostních podílů zásaditých a kyselých oxidů.

$$B = w_{(CaO)} + w_{(MgO)} + w_{(MnO)} + w_{(FeO)} - 2w_{(SiO_2)} - 2w_{(Al_2O_3)} - 4w_{(P_2O_5)} - w_{(Fe_2O_3)} \quad (26)$$

V běžné praxi bývá nejčastěji pro vyjádření zásaditosti strusky používán jednoduchý vztah:

$$B = \frac{w_{(CaO)}}{w_{(SiO_2)}} \quad (27)$$

Podle hodnoty B jsou strusky rozdělovány na kyselé, u nichž $B < 1,5$; středně zásadité, kde B je 1,5 až 2,5 a silně zásadité, u nichž $B > 2,5$.

Odsiřovací schopnost strusky bývá určována rozdělovacím součinitelem síry mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem. Rozdělovací součinitel strusky se vyjadřuje jako funkce přebytku zásaditých oxidů.

$$L_s = \frac{w_{(s)}}{w_{[s]}} = 1,4 + 16n_{zb.} \quad (28)$$

kde

$$n_{zb.} = (n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{FeO}) - (2n_{SiO_2} + 4n_{P_2O_5} + 2n_{Al_2O_3} + n_{Fe_2O_3}) \quad (29)$$

$n_{zb.}$ je látkové množství ($\text{mol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ strusky).

1.2.5 Vliv oxidů železa a manganu

Oxid železnatý rozpuštěný ve strusce má nepříznivý vliv na stupeň odsíření oceli. Při daném obsahu aniontů O^{2-} ve strusce narůstá při zvyšování obsahu oxidu železnatého (a tedy i Fe^{2+}) oxidace kovu a tím dochází ke snížení hodnoty rozdělovacího součinitele síry. Pokles hodnoty L_s se výrazně projevuje při nárůstu oxidu železnatého ve strusce. Příčinou poklesu rozdělovacího součinitele síry je rostoucí obsah kyslíku v kovu následkem vysoké oxidační schopnosti strusky. Zvýšení obsahu FeO při stálé zásaditosti strusky vede k nárůstu obsahu kyslíku v oceli.

Oxid manganatý patří k zásaditým oxidům. Z hlediska rozměrů iontů Mn^{2+} a Ca^{2+} má však oxid manganatý menší odsiřovací účinek než oxid vápenatý [2].

1.2.6 Vliv teploty

Z kinetického hlediska má zvyšující se teplota na celkový výsledek odsíření struskami kladný vliv. Zvýšení teploty napomáhá snížení viskozity strusky i kovu, zvýšení součinitele difúze síry a snížení povrchového napětí, a tím vede k urychlení procesu odsíření a rychlejšímu přiblížení reakce k rovnovážnému stavu. Vysoká teplota umožňuje použití strusek silně i těžce tavitelných, vyžadujících k dosažení potřebné tekutosti vyšší teplotu [2].

Odsíření je endotermický proces $\Delta H > 0$, a tudíž ho bude příznivě ovlivňovat zvýšená teplota.

1.2.7 Faktory řídící obsah síry v oceli při její rafinaci v pánvi

Z termodynamického hlediska je obsah síry v oceli v pánvi resp. pánvové peci závislý na následujících faktorech.

1. Na aktivitě kyslíku v oceli, která je většinou určována obsahem hliníku v oceli – prvkem s největší afinitou ke kyslíku.
2. Na chemickém složení strusky, především na obsahu CaO , SiO_2 , ale také Al_2O_3 a MgO .
3. Na obsahu síry v oceli před mimopecním zpracováním – odsířením v pánvi.
4. Na teplotě oceli.

Řízení obsahu síry lze úspěšně realizovat vývojem aktivity kyslíku v oceli a řízením zásaditosti a také tekutosti strusky, tzn. řízením chemického složení a teploty systému ocel – struska [3].

2 MOŽNOSTI FYZIKÁLNÍHO MODELOVÁNÍ PŘENOSOVÝCH PROCESŮ MEZI KOVEM A STRUSKOU V LICÍ PÁNVI

Hlavním zaměřením této části diplomové práce je analýza procesů přenosu hmoty mezi kapalinou a kapalinou (tj. reakce mezi taveninou a struskou) a možnosti fyzikálního modelování přenosu hmoty mezi kovem a struskou v licí pánvi.

Z pohledu požadavku na dodržení fyzikální podobnosti mezi modelem a dílem pro simulaci přenosových procesů mezi dvěma kapalnými fázemi představuje začlenění plynu proudícího skrze systém dvou odlišných nemísitelných kapalin složitý úkol. Mezi podmínky podobnosti patří např. geometrická, dynamická a chemická podobnost. Fyzikální modely obvykle zahrnují vodu a organické kapaliny (např. olej, benzen aj.), které zastupující systém struska – kov. Pro simulaci přechodu látek mezi kovem a struskou se nejčastěji používají jako stopovací látky thymol, kyselina kaprylová nebo jod. Bylo zjištěno, že rychlost přenosu hmoty mezi kovem a struskou může být významně ovlivněna režimem dmýchání, geometrickým uspořádáním, průtokem plynu, viskozitou strusky, dmýcháním tryskou, ad. [4].

Autoři Mazumdar a Guthier předložili ve své práci [5] shrnutí experimentů týkajících se problematiky fyzikálního a matematického modelování proudění kapalin, doby homogenizace a přenosových procesů v plynu prodmychávaných licích pánvích.

2.1 Teoretické pohledy na simulování přenosových procesů

Autoři prací [4, 6, 11] provedli experimenty popisující analýzu procesů přenosu hmoty mezi taveninou a struskou na fyzikálních modelech. Jejich hlavním cílem bylo stanovit mechanismy přenosových procesů a určit celkové rychlosti přenosu hmoty například pomocí koeficientů přenosu hmoty. Koeficienty přenosu hmoty mohou být odhadovány na základě filmové a penetrační teorie.

Filmová teorie – kapalina simulující tekutý kov je míchána v modelu válcového tvaru. Určité množství této kapaliny je v plně turbulentním pohybu. Tato turbulence je tlumená povrchem kapaliny např. rozhraním struska – kov. Filmová teorie předpokládá průběh přenosu látky v blízkosti rozhraní pouze molekulární difúzí. Ta představuje celkový odpor přenosu hmoty v kapalině. Dalším předpokladem je nečinnost tenké vrstvy o tloušťce L , která sousedí s mezifázovým rozhraním. Na základě filmové teorie je koeficient přenosu hmoty K na rozhraní vyjádřen vztahem:

$$K = \frac{D}{L} \quad (30)$$

kde D je difúzní koeficient látky v tekuté fázi,
 L - tloušťka vrstvy.

Tento zjednodušený vztah představuje jeden z prvních pokusů určení rychlosti přenosu hmoty na mezifázovém rozhraní. Významným nedostatkem vztahu je jednoduchost pojetí nečinné tenké vrstvy a obtížnost určení hodnoty tloušťky vrstvy L [4].

Penetrační teorie – rovněž uvažuje s kapalinou, která je plně v turbulentním míchání. Podle této teorie dosahuje proudění kapaliny až k mezifázovému rozhraní. Četné víry nebo větší množství kapaliny proniká z objemu lázně na povrch. Na rozhraní difundují látky rozpuštěné v kapalině do druhé kapalně fáze. Po určité době je množství kapaliny (ochuzené o rozpuštěnou látku) vnášeno vírem zpět do objemu. Z modelu lze získat průměrný koeficient přenosu hmoty K jako:

$$K = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t_e}} \quad (31)$$

kde t_e je celkový čas kontaktu kapaliny s rozhraním [4, 6].

Na základě penetrační teorie byly navrženy různé modely určené k odhadu rychlosti přenosu hmoty. **Tab. 1** uvádí srovnání některých teoretických modelů a vzájemné experimentální vztahy [4].

Tab. 1: Experimentální vztahy a teoretické modely k určení koeficientů přenosu hmoty [4].

Experimentální korelace	Autoři	Teoretické modely	Autoři
$kA = 8.3Q^{1.2}$ (malé nádoby) $kA = 16.8Q^{1.2}$ (velké nádoby)	Gerlach a Frogberg	$k = 2 \left(\frac{D}{\pi t_e} \right)^{1/2}$	Higbie
$k = \left(\frac{BDQ}{d_c} \right)^{1/2}$	Robertson a Staples	$k = 1.46 (D \bar{u}' / \Lambda_f)^{1/2}$	Fortescue a Pearson
$kA = 138 D^{0.5} Q^{0.5} r_l$	Taniguchi ad.	$k = 0.5 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/4} D^{1/2}$	Kataoka ad.
$kA = 18.2 Q^{0.5}$	Paul a Ghosh	$k = c \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/4} D^{1/2}$	Lamont a Scott
$kA \propto Q^n$ $n = 0.27 \sim 0.398$ pro $Q < Q^*$ $n = 0.132 \sim 0.14$ pro $Q > Q^*$	Singh a Ghosh	$k \propto \left(\frac{\bar{u}'^3 \Lambda_f D}{\nu} \right)^{1/2}$	Henstock a Hanratty

k – koeficient přenosu hmoty ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); A – plocha (m^2); ν – kinematická viskozita ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); B – konstanta;
 D – difuzivita ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); d_c – průměr nádoby (m); Q – objemový průtok plynu ($\text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); c – konstanta;
 Q^* – kritický objemový průtok plynu ($\text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); ε – rozptyl míry turbulentní kinetické energie ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
 u – rychlost kapaliny v reaktoru válcového typu ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); t_e – čas (s); r_l – poloměr (m);
 Λ_f – charakteristická délka turbulentního víru (m).

Koeficient celkového přenosu hmoty na rozhraní lze vypočítat přirovnáním hmotnostních toků na dvoufázových hranicích za podmínek ustáleného stavu:

$$J = k_m (C_m - C'_m) = k_s (C'_s - C_s) \quad (32)$$

kde J je hmotnostní tok ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),

$k_{m,s}$ - koeficient přenosu hmoty kovové a struskové fáze ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),

$C_{m,s}$ - koncentrace v objemu kovové a struskové fáze ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

$C'_{m,s}$ - koncentrace na rozhraní ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Vzhledem k rovnováze na rozhraní:

$$h = \frac{C'_s}{C'_m} \quad (33)$$

h - poměr rozdělení koncentrací na rozhraní struska - kov.

Kombinací výše uvedených rovnic lze získat vztah:

$$C'_m = \frac{k_m C_m + k_s C_s}{k_m + h k_s} \quad (34)$$

Po substituci předchozí rovnice do rovnice hmotnostní pro kovovou fázi se rovnice hmotnostní zredukuje na:

$$J = \frac{C_m - C_s / h}{1/k_m + 1/(h k_s)} = K_0 \left(C_m - \frac{C_s}{h} \right) \quad (35)$$

kde K_0 je koeficient celkového přenosu hmoty

$$K_0 = \frac{1}{1/k_m + 1/(h k_s)} \quad (36)$$

V rovnici (36) představují $1/k_m$ a $1/(h k_s)$ rezistence přenosu hmoty v kovu a struskových fázích. Lze předpokládat, že rozdíl mezi k_m a k_s se bude pohybovat v řádech jednotek. Hodnota h určuje, jak významně bude jedna či druhá fáze ovlivňovat rychlost přenosu hmoty [11].

Jak je uvedeno v **tab. 2**, byly experimentálně zjištěny hodnoty koeficientů přenosu hmoty, jenž nabývají celého spektra hodnot. Hodnoty několika koeficientů přenosu hmoty jsou vzhledem k rozdílnému použití metodiky uvedeny v jiných jednotkách. Měření zahrnují nejen různé experimentální systémy, ale také okrajové podmínky, za kterých byly tyto prováděny. Je důležité poznamenat, že hodnoty koeficientů přenosu hmoty se v různých studiích pohybují v rozmezí $10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [4].

Tab. 2: Koeficienty přenosu hmoty z experimentálních prací [4].

Modelový systém	Přenosová látka	Koeficient přenosu hmoty
voda/tetralin	kyselina benzoová	$1.0 \times 10 \text{ (l.s}^{-1}\text{)}$
voda/olej	thymol (S)	$0.6 \sim 2.1 \times 10^{-2} \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$
voda/olej	kyselina kaprylová (S nebo P)	$4.5 \sim 8.5 \times 10^{-3} \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$
voda/benzen	acetofenon	$0.5 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$
voda/cyklohexan	jod (S)	$5 \sim 35 \times 10^{-4} \text{ (l.s}^{-1}\text{)}$
voda/olej	kyselina kaprylová	$2.13 \times 10^{-2} \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$
voda/benzen	jod	$50 \text{ (cm}^3\text{.min}^{-1}\text{)}$

2.2 Metodiky modelování přenosových procesů v lici pánvi

Fyzikálního modelování přenosových procesů mezi taveninou a struskou, konkrétně reakci odsíření, se dostalo široké pozornosti. V následující části jsou uvedeny vybrané studie [7 až 12] zahrnující přenos hmoty mezi dvěmi kapalnými fázemi. V těchto pracích jsou k simulaci kovu a strusky používány voda a organické kapaliny.

Mezi nejčastěji používané organické kapaliny simulující strusku patří např. parafinový olej nebo petrolej. Je možno využít dalších typů nepolárních organických kapalin.

Parafinový olej – bezbarvý, nerozpustný ve vodě, má nižší hustotu než voda, je netoxický, má vyšší viskozitu než voda, je stabilní a nepodléhá zkáze v oxidačním prostředí, má nízké mezifázové napětí a dobré extrakční vlastnosti, možnost použití v kombinaci s lněným olejem.

Silikonový olej – bezbarvý s různými hodnotami viskozit, vyznačuje se malou změnou fyzikálních vlastností v širokém rozmezí teplot ($-40 - 280^\circ\text{C}$), nerozpustný ve vodě, má nízké povrchové napětí, je netoxický a nedráždivý, vykazuje odolnost vůči oxidaci a nízkému tlaku páry, je stabilní při nízkých i vysokých teplotách.

Petrolej – čirá kapalina tvořená z uhlovodíků, s hustotou cca $0,77 - 0,82 \text{ g.cm}^{-3}$, nerozpustná ve vodě, je hořlavý (bod vzplanutí $37 - 65^\circ\text{C}$ s teplotou samovznícení kolem 200°C), **zdraví škodlivý**, viskozita $1,2\text{--}3,2 \text{ mm}^2\text{.s}^{-1}$, difúzní součinitel $0,062 \text{ cm}^2\text{.s}^{-1}$, chemicky stálý, za běžných podmínek (teploty a tlaku) se nerozkládá, se vzduchem tvoří páry výbušnou směs, vystavení vysokým teplotám, zdrojům vznícení a vysokým tlakům může vést k tvorbě hořlavých a výbušných par, jeho vznícení mohou způsobit i silná oxidační činidla.

Benzen (C_6H_6) – bezbarvá kapalina, hustota $0,88 \text{ g.cm}^{-3}$, má charakteristickou aromatickou vůni, bod vznícení je 538°C a bod vzplanutí -11°C , rozpustnost ve vodě $0,7 \text{ g.l}^{-1}$, viskozita $0,66 \text{ mPa.s}$ (20°C), za normální teploty je jeho reaktivita rovna nule, nesmí přijít do styku se silnými kyselinami a oxidujícími látkami, vysoce hořlavý a dráždivý, **toxický**.

Cyklohexan (C_6H_{12}) – bezbarvá kapalina, s bodem vzplanutí $-18^\circ C$ a bodem vznícení $260^\circ C$, hustota $0,78 \text{ g.cm}^{-3}$, s vodou nemísitelný, viskozita $0,94 \text{ mPa.s}$ ($20^\circ C$), slabé a nasládlé vůně, stabilní za normální teploty, nesmí přijít do styku s oxidačními činidly, vysoce hořlavý, **zdraví škodlivý**.

Rozdělovací součinitel síry mezi struskou a kovem se pohybuje v řádu 200 – 500, což má za následek řízení přenosu hmoty kapalné fáze odporem kovové fáze. Ke stopovacím látkám používaným k tomuto modelování patří nejčastěji jod a thymol.

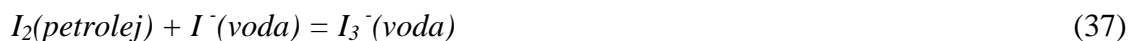
2.2.1 Využití jodu

Jod bývá pro simulaci přenosových procesů zvolen z důvodu jeho rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech (např. oleje nebo jiné látky organického původu) a „podmíněné rozpustnosti“ ve vodě. Vhodnost volby podtrhuje i vzájemná nemísitelnost vybraných organických látek a vody a relativně snadná indikovatelnost úbytku jodu z vodného roztoku během experimentu.

Tento úbytek jodu ve vodném roztoku může simulovat reálný proces úbytku síry v oceli během její mímopeční rafinace. Jod je ve vodě málo rozpustný ($0,33 \text{ g.l}^{-1}H_2O$) a z tohoto důvodu je do vody přidáván nejčastěji ve formě trijodidu, který je rozpustný ve vodě řádově více.

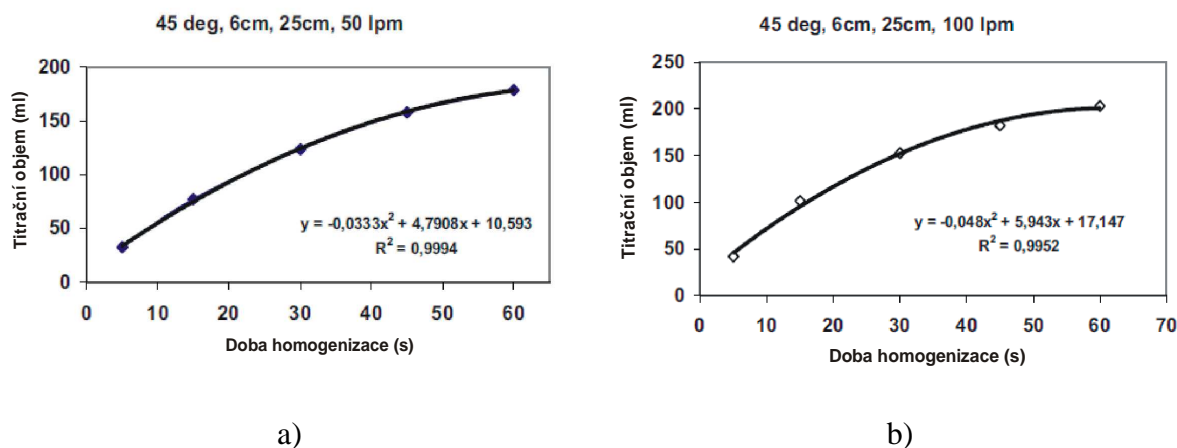
Autoři Seshadri ad. [7] zkoumali procesy přenosů hmoty na fyzikálním modelu mísiče v geometrickém měřítku 1:6. Podobnost mezi modelem a dílem byla založena na Froudeho a Reynoldsovu kritériu. Doba homogenizace byla hodnocena přidáním stopovací látky a kinetika reakcí mezi struskou a kovem byla modelována přechodem jódu z petroleje do vody. Zkoumal se vliv okrajových podmínek jako průtok plynu, hloubka ponoření trysky, umístění trysky a přítomnost usazenin na kinetiku procesu odsíření oceli. Experimentálními okrajovými podmínkami byly stanoveny: plný mísič s objemem 115 l (160 tun na díle), vzdálenost trysky od dna byla 6 cm (24 cm na díle), úhel mezi otvory trysky a podélnou osou byl 45° . Průtoky dmýchaného plynu byly 50 a 100 l.min^{-1} . Výška hladiny kapaliny byla 25 cm.

Pro studii přenosu hmoty bylo přidáno dané množství jodidu draselného (*KI*) do vody. Petrolej, který simuloval vrstvu strusky byl nasycen větším množstvím jodu. Přítomnost jodidu draselného ve vodě je nutná, protože rozpustnost elementárního jódu je ve vodě zanedbatelná. Poměr petrolej/voda byl udržován na konstantní hodnotě. Rozdělovací koeficient petrolej/voda byl 35. Přenosová reakce byla následující:



Výsledná data jsou reprezentována objemem roztoku thiosíranu sodného o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ potřebného pro titraci 100 ml vzorku vodného roztoku; odběr vzorků byl prováděn v několika daných bodech. Objemy thiosíranu byly úměrné koncentraci jodu ve vodném roztoku – viz **obr. 1**.

V průběhu experimentu nebyl pozorován výrazný rozdíl změn koncentrací jodu v závislosti na místech odběrů vzorků. Uváděné hodnoty jsou průměry vzorků odebíraných v daných pozicích a vycházelo se z polynomiální regrese. Výsledky při průtoku 100 l.min^{-1} (**obr. 1b**) prokazují rychlejší přenos prvku než u průtoku 50 l.min^{-1} (**obr. 1a**).



Obr. 1: Objemy roztoku thiosíranu o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ potřebného pro titraci 100 ml vodného roztoku jako funkce času; a) průtok 50 l.min^{-1} , b) průtok 100 l.min^{-1} [7].

V práci [8] prováděli autoři výzkum přenosových procesů mezi struskou a kovem. Fyzikální model v měřítku 1:5 byl postaven z plexiskla a simuloval průmyslovou licí pánev o kapacitě 75 tun. Pánev byla vybavena dvěma porézními tvárniciemi pro dmýchání plynu dnem. Experimentální podmínky zahrnovaly pánev naplněnou vodným roztokem jodidu draselného (85 l) a 2,5 l petroleje nasyceného jódem simulujícího strusku. Vyhodnocoval se vliv průtoku plynu na přechod jodu mezi těmito kapalnými fázemi. Fyzikální model je vybaven hmotnostními průtokoměry k řízení průtoku plynu (35 l.min^{-1}). Zkoumaly se dvě kombinace průtoků na obou tvárnících ($35 - 0 \text{ l.min}^{-1}$ a $20 - 15 \text{ l.min}^{-1}$).

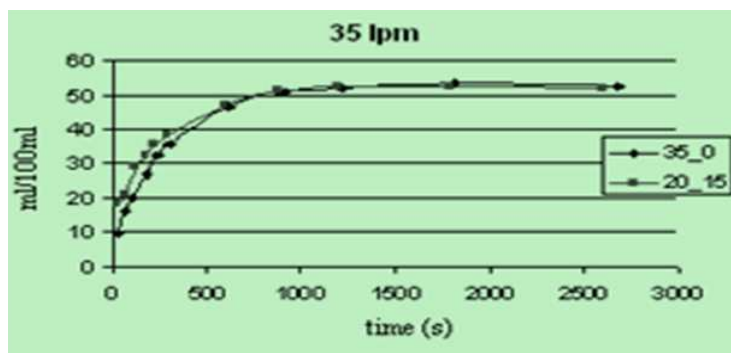
Průtok dmýchaného média pro modelové podmínky lze vypočítat z průtoku na díle vynásobeného koeficientem podobnosti λ vycházejícího z Froudeho a Reynoldsova kritéria [7, 8]:

$$Q_{\text{model}} = \lambda^{2,50} Q_{\text{industry}} \quad (38)$$

Přenosu hmoty byl řízen přechodem jodu rozděleného mezi petrolejem a vodou na modelu. Rozpustnost jodu v petroleji je cca 5,7 g jodu na 100 ml. V čisté vodě je relativně velmi nízká (cca 0,335 g na litr vody při 25°C). Přenos jodu z petroleje do vodného roztoku jodu probíhal podle reakce:



Zpočátku byla upravena průtoková rychlost vzduchu na předem stanovený stupeň až do dosažení ustálených podmínek. V nulovém čase byl nalit na hladinu vodného roztoku (KI) petrolej a zároveň odebrán vzorek roztoku o objemu 100 ml. Poté byla thiosíranem o koncentraci $0,006 \text{ mol.l}^{-1}$ prováděna titrace. Titrační objemy zobrazené na **obr. 2** vyjadřují kinetiku přenosu jodu z petroleje při dvou kombinacích průtoku plynu přes tvárnice. Je vidět prudký nárůst spotřeby thiosíranu na počátku experimentu, což signalizuje přechod jodu z petroleje do vodného roztoku. Koncentrace jodu stoupá v prvních 15 minutách, poté dojde k ustálení podmínek přechodu jodu do roztoku na konstantní hodnotě. U obou kombinací průtoků byl přechod jodu téměř shodný.



Obr.2: Objemy roztoku thiosíranu o koncentraci $0,006 \text{ mol.l}^{-1}$ potřebného k titraci 100 ml vodného roztoku při dvou různých kombinacích rychlosti dmýchání [8].

Autoři Da Silva ad. [8] vycházeli, během srovnání kinetického modelu a dat z průmyslových procesů odsíření, z výrazu pro výpočet koeficientu přenosu hmoty mezi plynem proudícím taveninou a struskou:

$$K = 500 \cdot \left(\frac{D_s \cdot Q}{Area} \right)^{1/2} \quad (40)$$

kde $D_s = 2,8 \times 10^{-8} \times e^{(-7500/(1987 \times T))}$ je difuzivita síry v oceli ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 Q – průtoková rychlost plynu při teplotě a tlaku rozhraní ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
 $Area$ – plocha průřezu pánve (m^2).

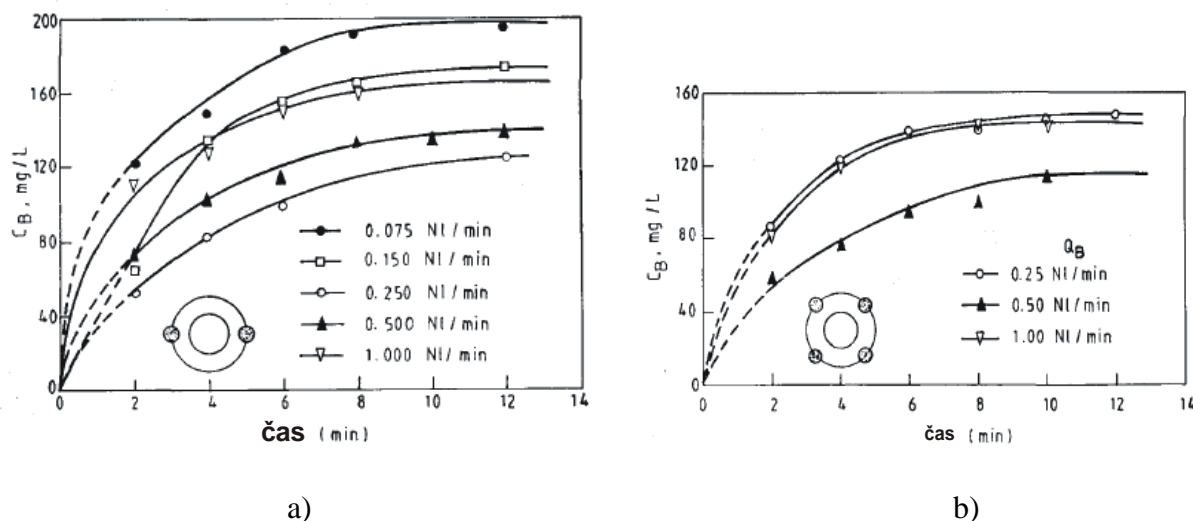
Studie přenosu hmoty naznačují, že kinetika procesů (2 kapaliny – voda a jódem nasycený petrolej) závisí také na celkovém průtoku plynu, nikoli ale na rozložení plynu mezi jednotlivými tvárniciemi [8].

Prezentovaná práce [9] se zabývala stanovením délky homogenizačního času a míry přenosu hmoty mezi struskou a kovem na modelu *LBE* (*Lance Bubbling Equilibrium*) procesu. Model odpovídal 230 t konvertoru v měřítku 1:40. Přenos hmoty byl řízen hlavně typem proudění v kovové fázi. Typ proudění je určen zejména vztakovou silou dmýchaného plynu a gravitační silou působící na kapalinu. Plyn se dmýchal přes tři otvory trysky, každý o vnitřním průměru 1 mm. Tryska byla umístěna ve vzdálenosti 6 cm od povrchu vody. Průtok plynu přes trysku činil 15 l.min^{-1} a hloubka lázně byla 8 cm. Plyn byl dmýchán také spodem přes tvárnice o průměru 1,5 cm. Spodní průtoky byly stanoveny na 0,075; 0,15; 0,25; 0,50; a $1,0 \text{ NL.min}^{-1}$.

Čistá voda simulovala ocel, tekutý benzen strusku a jako stopovací látka byl v benzenu rozpuštěn jod (8 g). Na 1700 ml vody bylo opatrně nalito 250 ml benzenu s jodem. V určitém časovém intervalu bylo odebíráno 10 ml vodného roztoku a poté tento titrován roztokem thiosíranu sodného ke zjištění koncentrace jodu ve vodě.

Obr. 3 zobrazuje rychlost extrakce jodu z benzenu do vody během dmýchání plynu spodem dvěma dmyšnými elementy a pěti použitými průtoky (**obr. 3a**) a čtyřmi elementy při třech průtocích (**obr. 3b**). Koncentrace jodu se v obou případech z počátku rychle zvyšovala a po dosažení rovnovážného stavu pomalu snižovala. Objemový koeficient přenosu hmoty (K_{BA}) byl vyšší u dmýchání plynu spodem než u dmýchání horem. Bylo zjištěno, že hodnota K_{BA} klesá s rostoucím průtokem a má tendenci stagnovat po dosažení určité hodnoty rychlosti

průtoku plynu. Celkový koeficient přenosu hmoty na rozhraní byl vypočítán dle rovnic (32-36).



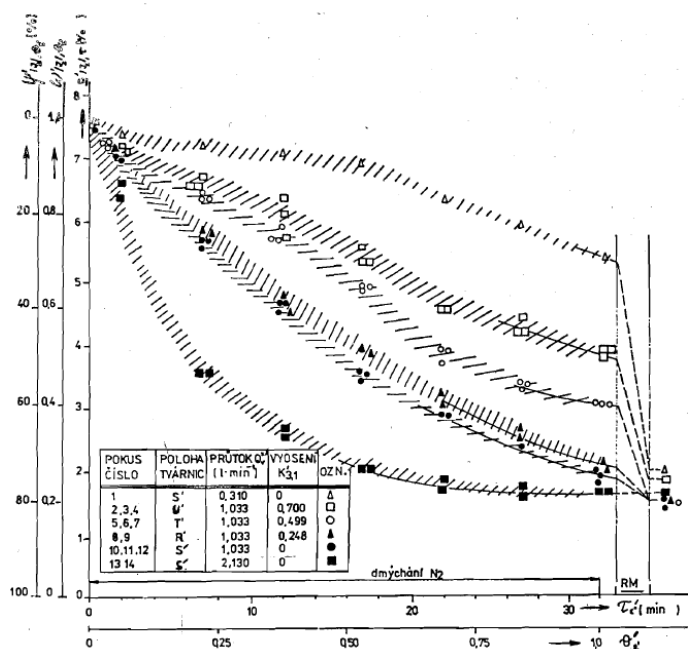
Obr. 3: Koncentrační změna jodu ve vodě vyloučeného z tekutého benzenu při simulaci přenosových procesů mezi kovem a struskou; a) dva dmyšné elementy a pět průtoků plynu, b) čtyři dmyšné elementy a tři průtoky plynu [9].

V souvislosti s výstavbou pánvových pecí v metalurgických závodech byl proveden modelový výzkum vlivu použitého objemového průtoku dmýchaného plynu a vlivu umístění porézní tvárnice ve dně modelu 120 t pánve na kinetiku "odsíření" kovové lázně struskou [10].

Kovová lázeň byla modelována vodným roztokem jodu s přísadou látek pro snížení mezifázového napětí, vrstva strusky byla pak modelována petrolejem. Přenosem jodu z vodného roztoku do vrstvy petroleje byl tedy modelován přenos síry z kovové do struskové fáze. V odebraných vzorcích "kovové lázně" a "strusky" v průběhu dmýchání byl pak stanovován obsah jodu a byla hodnocena jeho časová změna [10].

Součástí této práce bylo odvození souboru 23 určujících kritérií, které umožnily definovat podmínky modelování. Míra shody těchto kritérií byla v některých případech nižší, což souviselo zejména s nižšími hodnotami difúzních koeficientů jódu ve vodném roztoku a v petroleji. I přes toto omezení bylo možno dosažené výsledky bezprostředně použít pro stanovení zejména vlivu „vyosení“ pórovité tvárnice ve dně pánve (umístění tvárnice mimo vertikální osu pánve) a vlivu objemového průtoku dmýchaného plynu [10].

Výsledky popsaných experimentálních prací na modelu jsou souhrnně uvedeny na **obr. 4**, a to ve formě závislosti obsahu jódu v lázni na čase dmýchání inertního plynu přes porézní tvárnici. Z tohoto obrázku je patrné, že vyšší objemové průtoky dmýchaného plynu vedly i k rychlejšímu poklesu obsahu jódu v lázni. Rovněž je z obrázku patrné, že při srovnatelných objemových průtocích bylo nejvyšších stupňů snížení obsahu jódu dosahováno v případě umístění dmýchací tvárnice v ose pánve. Zvětšování míry vyosení vedlo pak k nežádoucímu snížení rychlosti poklesu obsahu jódu v lázni. Vizuální sledování naznačilo, že příčinou poklesu rafinačního účinku je snížená intenzita emulgace kovu a strusky, která přímo souvisí s vyosením porézní tvárnice ve dně pánve.



Obr. 4: Změna koncentrace jodu v lázni modelu, pokryté vrstvou petroleje (struskou), v průběhu dmýchání dusíku do lázně a v průběhu následného ručního promíchávání systému lázeň – struska [10].

Výsledky získané pomocí fyzikálního modelování umožnily stanovit po přepočtu na podmínky provozní 120 t pánve oblast objemových průtoků dmýchaného plynu pro zabezpečení dobré rafinační účinnosti strusky. Umožnily rovněž stanovit, že zejména v oblasti průtoků menších než $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bude rafinační účinek silně závislý na skutečném objemovém průtoku plynu [10].

2.2.2 Využití thymolu

Thymol je bílá krystalická látka, teplota tání $48 - 51^\circ\text{C}$, hustota $0,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ve vodě se rozpouští jen mírně, je výborně rozpustný v alkoholech a jiných organických rozpouštědlech, žíravý a hořlavý, bod vzplanutí 233°C a vznícení 285°C , má slabou aromatickou a štiplavou vůni. Poměr rozdělení thymolu mezi vodou a organickými látkami je vysoký (>350).

Přenos stopovací látky z vody do oleje byl zkoumán v této studii [11]. V této studii byl přenos hmoty z vody do oleje sledován pomocí thymolu (120 – 130 ppm v 75 l vody) a následně byla na vodu nalita oleje (2,5 l). To je přibližný poměr objemu oceli ke strusce užívaný v praxi (obvykle je poměr strusky ke kovu během zpracování oceli v pánvi nižší než 0,1).

Dmýcháním plynu do lázně byl započat experiment. Vzorky byly odebírány v daném čase a v několika případech i z jiných pozic v pánvi a tyto poté pipetovány a filtrovány k získání čisté vody. Vzorky byly analyzovány pomocí UV spektrometru ke stanovení koncentrace přenesené látky ve vodném roztoku.

Na základě provedených experimentů je zjištěný koeficient přenosu hmoty přibližně úměrný $Q^{0,43}$. Hodnoty získané v této studii poměrně dobře odpovídají vztahu mezi

koeficientem přenosu hmoty a průtokovou rychlostí pro přenos hmoty mezi dvěmi nemísitelnými kapalinami v plynně prodáváné nádobě:

$$K_1 = \beta \left(\frac{DQ}{A} \right)^{1/2} \quad (41)$$

kde β je koeficient určený experimentálně.

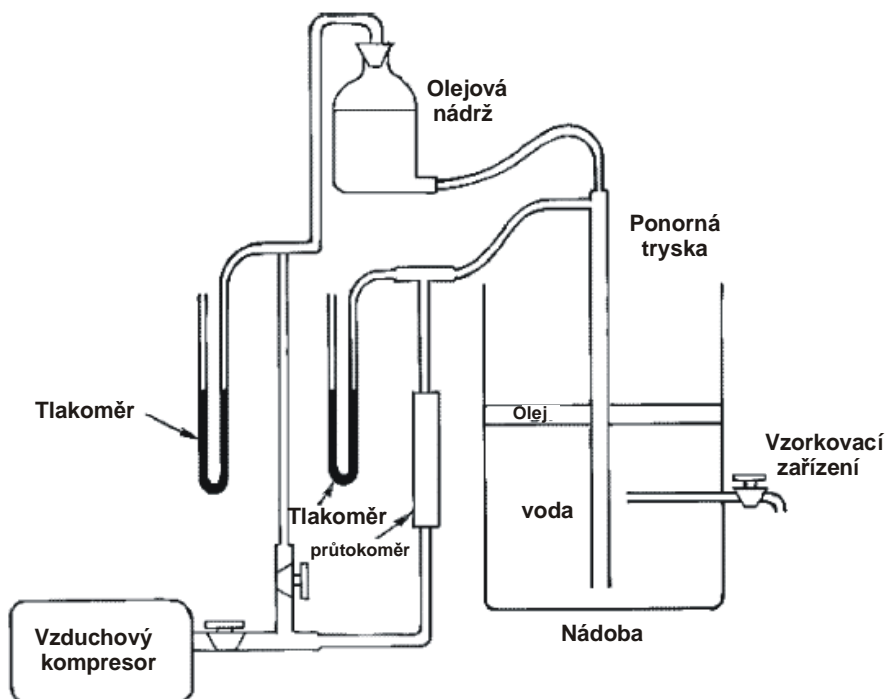
Hodnota koeficientu přenosu hmoty k_w činila $6,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2.3 Využití kyseliny benzoové

Kyselina benzoová je bílá pevná látka (prášek nebo jemné krystalky), charakteristická slabá vůně, bod vzplanutí 121°C , teplota varu $249,2^\circ\text{C}$ (těká s vodní parou), relativní hustota $1,32 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, rozpustná v organických rozpouštědlech, rozpustnost ve vodě $3,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ při 25°C , viskozita $0,00126 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ při 130°C , **zdraví škodlivá** a dráždivá.

Práce [12] se zabývá injektováním tekuté strusky do taveniny oceli přes ponornou trysku. Simulace dmýchání tekuté strusky do oceli byla studována v laboratoři. Olej společně se vzduchem byl dmýchán do vodního roztoku kyseliny benzoové přes ponornou trysku. V této modelové studii byla použita destilovaná voda (ocel), parafinový olej (struska) a kyselina benzoová (prvek přecházející z taveniny oceli do strusky).

Experimenty byly provedeny ve válcové nádobě z plexiskla o průměru $0,20 \text{ m}$. Vzduchový kompresor byl použit ke dmýchání vzduchu do tekuté lázně. Průtok plynu byl řízen pomocí průtokoměrů. Tryska o vnitřním průměru 2 mm byla navržena pro použití současného dmýchání plynu a oleje. Vzorek vodního roztoku byl odebírán pravidelně ze středu lázně přes zabudované vzorkovací zařízení. Schéma modelu je zobrazeno na **obr. 5**.



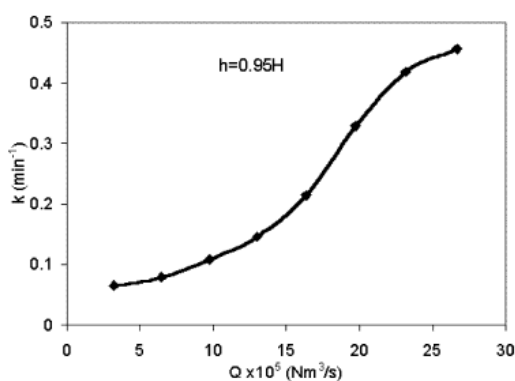
Obr. 5: Schéma modelového zařízení při simulaci kombinovaného dmýchání tekuté strusky do taveniny oceli [12].

Zkoumaly se dvě varianty: při jedné byla nalita na hladinu roztoku kyseliny benzoové vrstva oleje a u druhé se dmýchal olej společně se vzduchem do vodného roztoku přes ponornou trysku (hloubka ponoření byla 95 % výšky lázně). V obou případech bylo použito 5 l vodného roztoku kyseliny benzoové a 500 ml oleje.

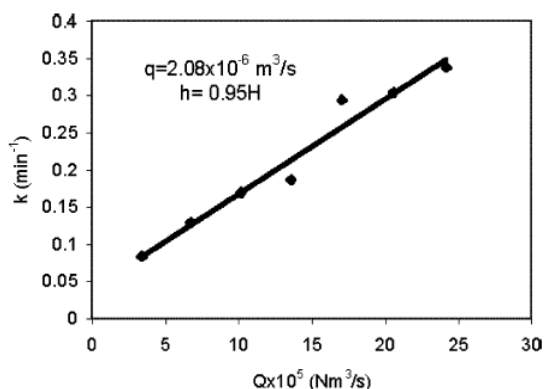
Experimenty zahrnovaly různé pozice trysky, rychlosti dmýchaného oleje a průtoky plynu. Při každém experimentu bylo odebráno v určitém časovém intervalu 20 ml roztoku vodného roztoku kyseliny benzoové z nádoby v určitém časovém intervalu. Doba pokusu trvala 22 minut. Poté byla měřena koncentrace roztoku titrací roztokem NaOH a fenolftalein sloužil jako indikační roztok k vizuálnímu stanovení koncentrace roztoku kyseliny benzoové. Hodnoty koncentrací byly použity k určení konstanty přenosu hmoty k (m^{-1}).

Na **obr. 6** je zobrazena závislost konstanty přenosu hmoty na průtoku plynu (Q) při pokusech s horní vrstvou oleje. Míra přenosu hmoty se zpočátku zvyšuje s rostoucím průtokem plynu (**obr. 6a**). Toto chování je připisováno lepšímu promíchávání lázně, snížení velikosti kapek oleje a jejich pronikání hluboko do vodní lázně. S dalším zvýšením průtoku začíná rychlost přenosu klesat, což je způsobeno intenzivním promícháváním, kdy se velikost a počet kapek oleje přibližují stabilnímu stavu.

Při kombinovaném dmýhání je nárůst míry přenosu hmoty způsoben zvýšením množství dmýchaného plynu. Na rozdíl od experimentů s horní vrstvou oleje je zjištěn lineární vztah (**obr. 6b**). Srovnání experimentů s horní vrstvou oleje a kombinovaným dmýháním poukazuje na lepší přenos hmoty při relativně nižším průtoku plynu u kombinovaného dmýhání. Avšak při vyšších průtocích plynu docházelo k lepšímu přenosu hmoty u experimentů s horní vrstvou oleje. Příčinou je emulgace celého množství oleje v horní části nádoby v průběhu experimentu, která přispívá ke zvětšení mezifázové plochy a vede k výraznějšímu přenosu hmoty.

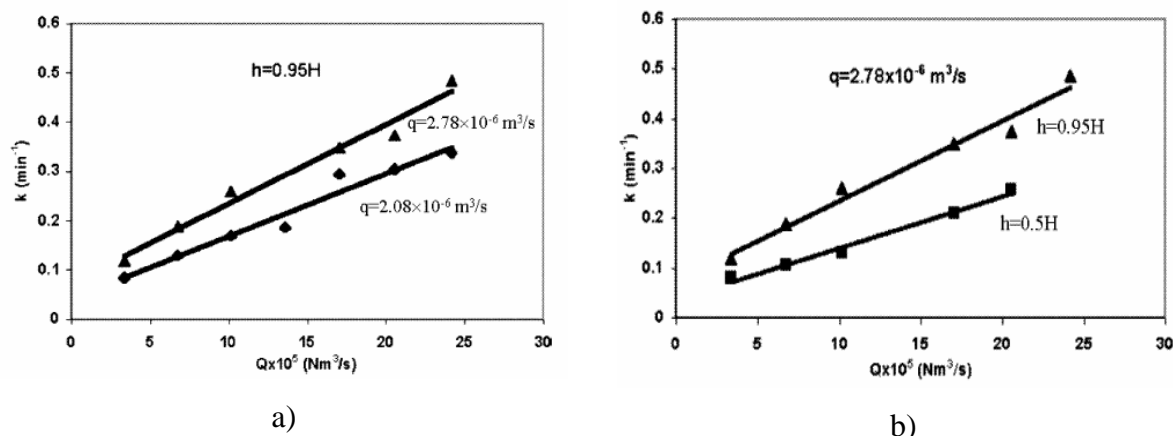


a)



b)

Obr. 6: Závislost konstanty přenosu hmoty (k) na průtoku plynu (Q) při pokusech a) s horní vrstvou oleje, b) s kombinovaným dmýháním oleje a vzduchu [12].



Obr. 7: Závislost konstanty přenosu hmoty (k) na průtoku plynu (Q) při změně: a) rychlosti injektování oleje do lázně, b) hloubky ponoření trysky [12].

Na **obr. 7a** je vidět porovnání rychlostí dmýchání oleje. Při zvyšování rychlosti dmýchání oleje (z $2,08$ na $2,78 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) do lázně se současně zvyšuje míra přenosu hmoty. Je zřejmé, že zvýšením rychlosti dmýchání oleje se současně zvýší objem oleje v objemu lázně za jednotku času a je očekáváno urychlení přenosu hmoty. Bylo sledováno, že tento efekt je výraznější při vyšších průtocích plynu, u kterých dochází k lepšímu míchání a snížení velikosti kapek oleje.

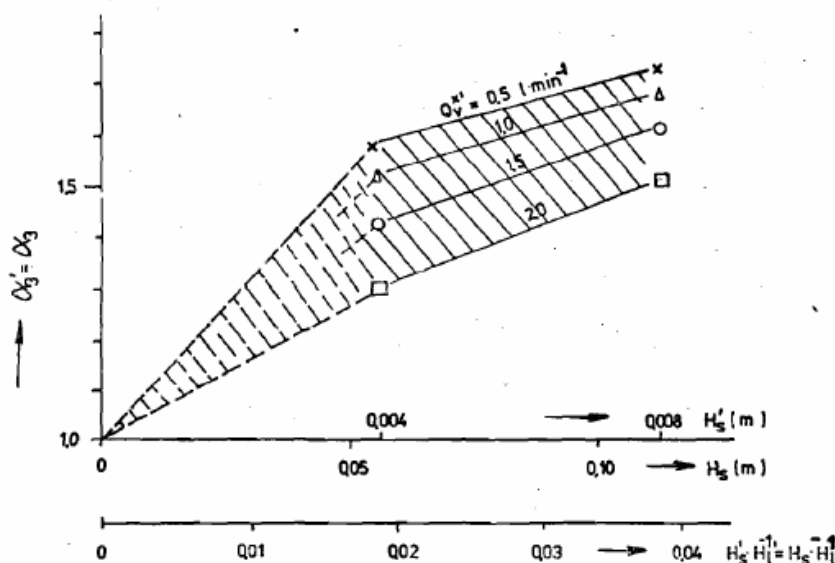
Pokud je tryska ponořována hlouběji do lázně, a to od umístění pod hladinou (z 95 %) přibližně na 50 % výšky od hladiny lázně, rychlost přenosu hmoty konstantně klesá (**obr. 7b**). Jelikož se s postupným zvyšováním výšky trysky směrem nahoru zkracuje kontaktní doba olejových kapek s lázní, snižuje se účinnost přenosových procesů. Při vyšších průtocích je během dmýchání skrze trysku přenos hmoty z důvodu lepší homogenizace lázně výraznější.

2.3 Vliv přítomnosti „struskové fáze“ na přenosové procesy

Prezentované práce [10, 11] vyhodnocují vlivy, jako přítomnost vrstvy strusky, průtoku plynu, umístění a velikosti tvárnic ve dně pánve, dmýchání tryskou ad. na délku homogenizačního času nebo přenos hmoty v systému kapalina/kapalina. Intenzita reakcí mezi struskou a kovem byla sledována přechodem stopovací látky. Stopovací látka byla rozdělena určitým poměrem mezi vodu a vrchní kapalnou fází. V takových systémech byly často vypočítávány objemové koeficienty přenosu hmoty ($= k_w A$; k_w = koeficient přenosu vodní fáze), kvůli obtížnému určování mezifázové plochy struska – kov v průběhu dmýchání plynu.

V práci [10] autoři řešili vliv přítomnosti strusky (petroleje) na hladině lázně na homogenizační pochody v prodmychávané lázni. Při 20°C byla jeho hustota $\rho = 806,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a kinematická viskozita $\nu = 1,984 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Měření byla provedena při tloušťkách oleje této vrstvy $H'_s = 0,004 \text{ m}$ a $0,008 \text{ m}$ a při použitých objemových průtocích dmýchaného plynu $Q_v < 0,13 \text{ a } 2,13 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Tyto hodnoty odpovídají tloušťkám vrstvy dobře tekuté strusky ($H_s = 0,056 \text{ a } 0,112 \text{ m}$) v provozní pánvi. Objemové průtoky dmýchaného plynu Q_v odpovídaly hodnotám $< 1,6; 26,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Zpracování naměřených hodnot umožnilo získat závislost veličiny α'_3 na relativní tloušťce vrstvy strusky $H'_s \cdot H_1^{-1}$ a na použitém objemovém průtoku dmýchaného plynu Q_v – viz **obr. 8**. Veličina α'_3 je definovaná jako

poměr mezi potřebnými délkami homogenizačního dmýchání při zkoumané a při „nulové“ relativní tloušťce vrstvy strusky, při použitím objemovém průtoku dmýchaného plynu Q_v .



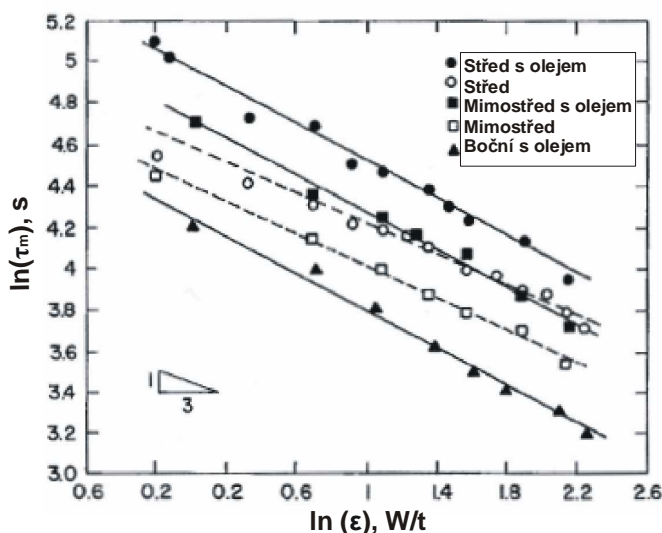
Obr. 8: Vliv tloušťky (H_s) a relativní tloušťky ($H'_s \cdot H_1^{-1}$) vrstvy strusky vysoké tekutosti na hodnotu veličiny při $Q_v = 6,2$ (x); 12,3 (Δ); 18,5 (o); 24,7 (□) $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [10].

Z **obr. 8** je patrné, že přítomnost vrstvy strusky prodlužuje potřebnou délku homogenizačního dmýchání. Tak např. lze očekávat, že přítomnost strusky o tloušťce $H_s = 0,075$ m prodlouží potřebnou délku dmýchání přibližně o 57 %. Z uvedeného obrázku je též patrné, že vliv přítomnosti strusky na prodloužení potřebné délky dmýchání je výraznější při použití nižších objemových průtoků dmýchaného plynu.

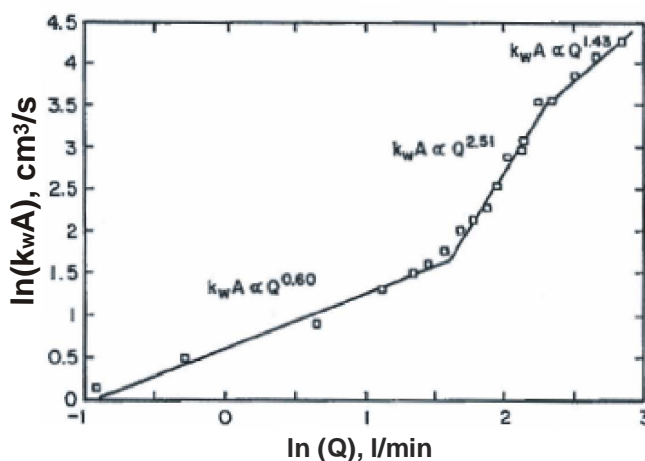
Podobnou problematikou, tj. vlivem přítomnosti vrstvy strusky na délku homogenizačního času, se zabývali také autoři práce [11]. V této studii byl použit model 20 tunové lící pánve v měřítku 1:7,2 se spodním průměrem 45,6 cm, zúžením 2,5° a výšce 62 cm. Kapalina byla obvykle naplněna do výšky 44,5 cm. Systém má tři pozice umístění dmyšné tvárnice: ve středu dna pánve, v jedné polovině poloměru dna pánve a u stěny dna nádoby. Průtok plynu byl regulován průtokoměry. Tvárnice měly průměr 0,2 a 0,48 cm. Tryska byla vyrobena z nerezavějící oceli s postranními otvory nebo otvorem ve špičce trysky o průměru 0,48 cm. Ke zkoumání vlivu vrstvy oleje na homogenizační jevy bylo na hladinu nalito 2,5 l oleje.

Na **obr. 9** je zobrazena závislost měrné energie míchání na dobu homogenizace pro tři různé umístění elementu s vrstvou a bez vrstvy oleje. Přítomností vrstvy oleje se významně zvyšuje doba homogenizace. Energie dmýchaného plynu je totiž spotřebována na rozšíření mezifázového rozhraní a cirkulaci uvnitř oleje, čímž je méně energie využito na homogenizační jevy uvnitř objemu lázně [11].

Ve stejné práci [11] byl studován vliv průtoku plynu na přenosové procesy. **Obr. 10** uvádí během dmýchání středem tři režimy rychlostního proudění, ve kterých je závislost $k_w A$ na průtokové rychlosti odlišná.



Obr. 9: Homogenizační čas vs. měrná energie míchání pro tři různá umístění tvárnic s vrstvou a bez vrstvy oleje [11].



Obr. 10: Vztah mezi $k_w A$ a rychlosti proudění při dmýchání středem [11].

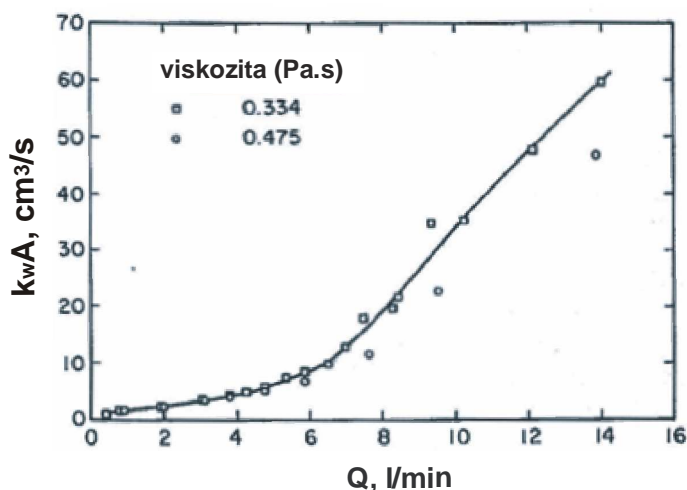
Režim I – závislost $k_w A$ na průtokové rychlosti je dána vztahem $k_w A \propto Q^{0.6}$ (parametr přenosu hmoty je úměrný průtokové rychlosti). Oblast nízké průtokové rychlosti plynu, kde je rychlost přenosu hmoty stálou funkcí rychlosti proudění. V tomto případě je vrstva oleje velmi klidná, kapičky oleje nejsou vnášeny do vody a mezifázová oblast rozhraní mezi olejem a vodní fází má tvar rovného povrchu. V blízkosti „struskového“ oka může docházet k velmi slabému vlnění na mezifázovém rozhraní.

Režim II – průtoky plynu se pohybují v rozmezí $4,5 - 9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Dochází zde k náhlé změně závislosti $k_w A$ na průtokové rychlosti, která je dána vztahem $k_w A \propto Q^{2.5}$. Důvodem změny závislosti je tvorba olejových kapiček, které jsou následně vnášeny do vody. Při tomto jevu dochází ke zvětšení oblasti mezifázového rozhraní (A). Kritický průtok plynu určuje hranici mezi režimem I a režimem II. Tento průtok je definován jako, průtok, při kterém se začínají vytvářet olejové kapičky a dochází k jejich vnášení do objemu kapalně fáze.

Režim III – modelový průtok plynu je vyšší než $9,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a závislost $k_w A$ na průtokové rychlosti je dána vztahem $k_w A \propto Q^{1.43}$. Vlivem vysoké průtokové rychlosti se téměř celá vrstva oleje rozpadá na kapičky, a tyto kapičky, které pronikají hluboko do vodní

fáze. Rychlost přenosu hmoty začíná klesat vlivem silného míchání, kdy se velikost a počet kapiček oleje přibližuje ustálenému stavu.

Byly provedeny experimenty stanovení vlivu viskozity oleje na parametr přenosu hmoty $k_w A$. Výsledky na **obr. 11** neprokazují výrazný rozdíl v hodnotách $k_w A$ při použití různých typů olejů v oblasti nízké průtokové rychlosti plynu. Hodnota $k_w A$ u vysoceviskózního oleje je nižší při vysokých průtokových rychlostech plynu než u nízkoviskózního oleje [11].



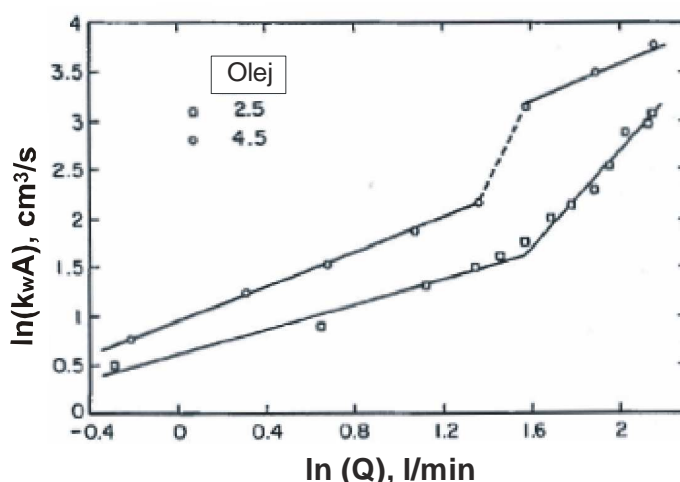
Obr. 11: Účinek viskozity oleje na parametr přenosu hmoty pro dmýchání středovou tvárnici [11].

Byla vizuálně studována [11] interakce mezi vrstvou oleje a vodou ke stanovení vlivu mezifázového napětí mezi dvěma kapalnými fázemi na kritický průtok plynu. Systémy kapalina/kapalina – lehký parafinový olej/voda a lehký parafinový olej + lněný olej/voda byly použity pro studii především kvůli blízkým viskozitám. Relevantní fyzikální vlastnosti těchto olejů jsou uvedeny v **tab. 3**. Bylo zjištěno, že kritický průtok plynu v systému lehký parafinový olej/voda je vyšší než u ostatních systémů. Mezifázové napětí mezi dvěma nemísitelnými kapalinami je důležitým parametrem k rozdělení oleje na kapičky a jejich vnášení do vody. Z výsledků vyplynulo, že se kritický rychlost plynu zvyšuje se zvyšujícím se mezifázovým napětím.

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti vybraných materiálů [11].

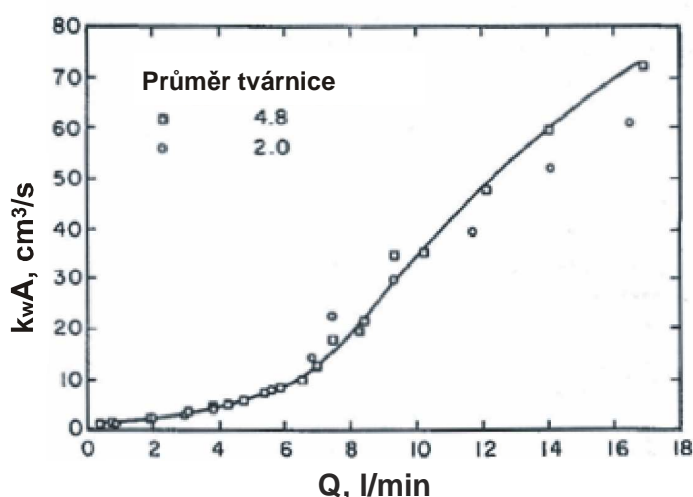
Typ oleje	Hustota (g.cm ⁻³)	Viskozita (Pa.s)	Mezifázové napětí s vodou (mN.m ⁻¹)
lehký parafinový olej + lněný olej	0,886	0,0334	18,12
těžký parafinový olej + lněný olej	0,896	0,0475	19,38
lehký parafinový olej	0,85	0,0323	41,84

Obr. 12 znázorňuje vliv objemu oleje na hodnotu parametru $k_w A$. Větší množství oleje urychluje přenos hmoty během vytváření olejových kapiček při nižších průtokových rychlostech plynu. Vyšší poměr objemu olej/voda zvětšuje mezifázovou oblast především díky menšímu průměru oka a zvyšuje hodnotu parametru přenosu hmoty [11].



Obr. 12: Účinek objemu oleje na parametr přenosu hmoty během dmýchání středovou tvárnici [11].

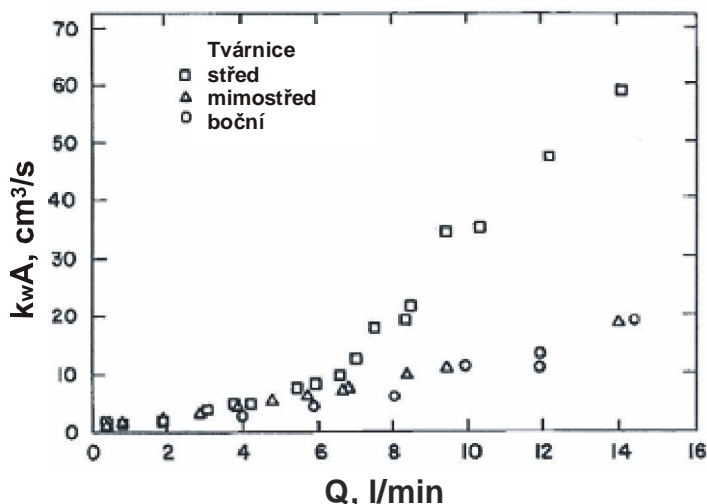
V prováděném experimentu [11] byl upraven průměr tvárnice na 2 mm ke zkoumání vlivu velikosti tvárnice na hodnotu parametru $k_w A$. Výsledky jsou zobrazeny na **obr. 13**, není zde pozorován výrazný rozdíl hodnot $k_w A$ při průtokových rychlostech pod $6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Zvětšením velikosti tvárnice dojde k urychlení přenosu hmoty dvěma kapalnými fázemi v oblasti vysokých průtoků plynu, kdy je vnášen velký počet kapiček oleje do objemu lázně. Příčinou rychlejšího přenosu hmoty při větším průměru tvárnice ($0,48 \text{ cm}$) a vyšších průtocích je také vznik většího počtu velkých bublin dosahujících mezifázové oblasti.



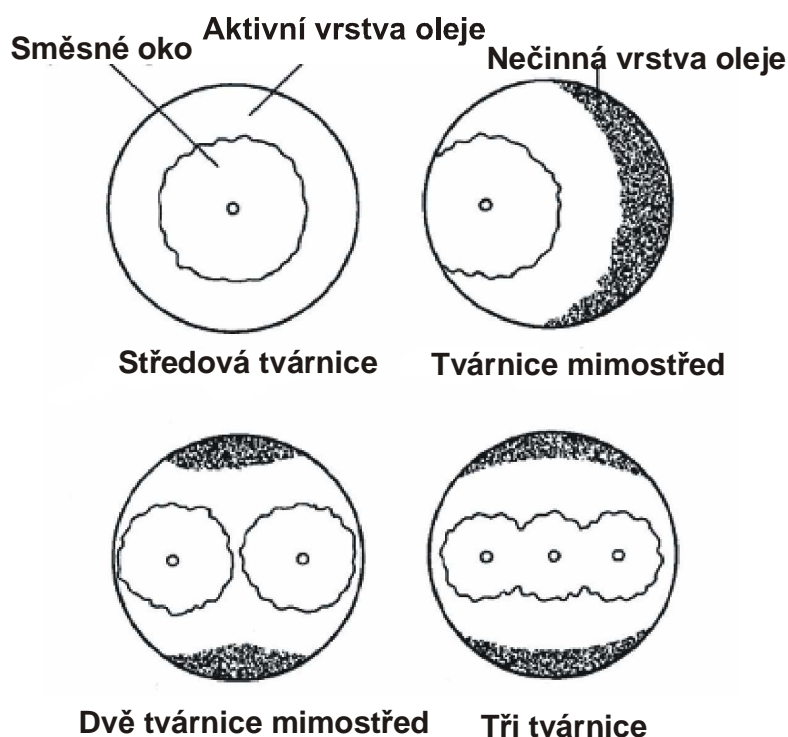
Obr. 13: Účinek velikosti tvárnice na parametr přenosu hmoty pro dmýchání středovou tvárnici [11].

Dále byl zkoumán vliv umístění a počtu tvární. U průtoků plynu pod $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ není pozorován rozdíl v hodnotách $k_w A$ u třech zkoumaných umístění tvární (ve středu, excentricky, u stěny nádoby). V oblasti průtoků nad $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a u centrálního umístění tvárnice

bylo dosaženo rychlejšího přenosu hmoty než u dalších dvou uložení tvárnic (**obr. 14**). Popsané chování je blíže vysvětleno na **obr. 15**. Z obrázku je zřejmé, že v případě dmýchání excentrickou tvárnici není olejová vrstva (na protější straně od umístění tvárnice v blízkosti stěny nádoby) příliš ovlivněna dynamikou plynu a olejové kapičky se začínají tvořit až u vyšších průtoků. Nečinná vrstva oleje se vyskytuje i v případě lineárního umístění dvou a tří tvárnic. Při nízkých průtocích plynu je přenos hmoty téměř shodný bez ohledu na počet a umístění dmyšných tvárnic [11].



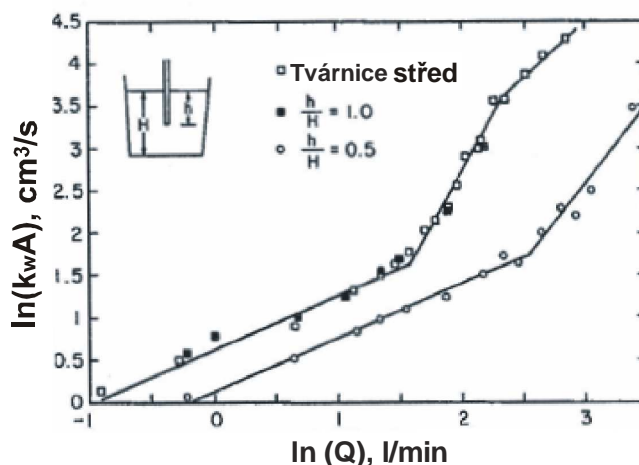
Obr. 14: Vliv umístění tvárnice na parametr přenosu hmoty [11].



Obr. 15: Schéma pohledu shora na vrstvu strusky během dmýchání plynu vysokou průtokovou rychlostí podle různých umístění tvárnic [11].

V souvislosti z prezentovanou prací [11] byl rovněž zkoumán vliv dmýchání plynu ponornou tryskou do lázně na parametr přenosu hmoty. Srovnání rychlostí přenosu hmoty pro

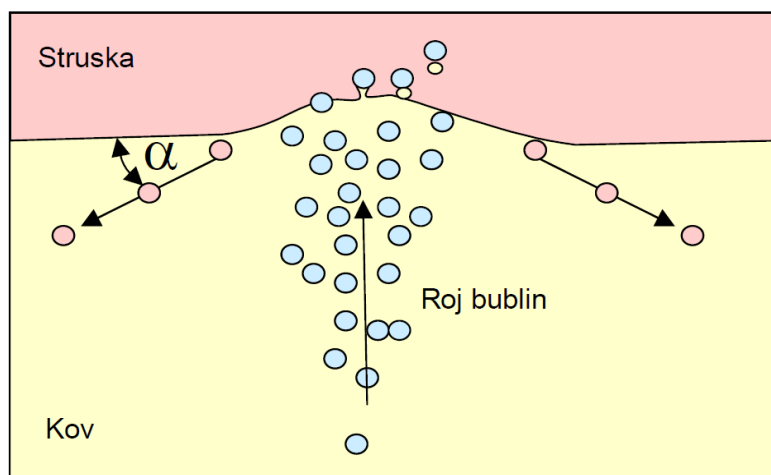
varianty dmýchání plynu přes ponornou trysku umístěnou ve středu pánve a centrální tvárnici je uvedeno na **obr. 16**. Výrazné rozdíly v rychlosti přenosu hmoty u těchto dvou metod dmýchání nebyly zpozorovány. Přenos hmoty mezi dvěmi kapalnými fázemi je nezávislý na počtu otvorů v tvárnici a závisí pouze na celkovém průtoku plynu. Byla zkoumána rovněž hloubka ponoru trysky na přenosové procesy. Se snižující se hloubkou trysky se zvyšuje rychlost přenosu hmoty v celém rozsahu průtoků plynu (**obr. 16**). Nižší rychlost přenosu hmoty byla zpozorována u menší hloubky ponoření v důsledku nižšího využití energie míchání.



Obr. 16: Srovnání mezi dmýcháním tvárnici a tryskou, a vliv hloubky ponoření trysky na parametr přenosu hmoty [11].

2.4 Emulgace strusky a kovu

Emulgací strusky do kovu dochází ke zvětšení kontaktní plochy mezi struskou a kovem a urychlují se tak chemické reakce probíhající na jejich mezifázovém rozhraní. Emulgace strusky vede k zdánlivému zmenšení objemu strusky a k uvolnění hladiny pro reakci kov/plyn. Schéma emulgace je znázorněno na **obr. 17**. Pro emulgaci strusky do kovu je třeba dosáhnout určité rychlosti a směru proudění kovu. Minimální úhel α je dán mezifázovým povrchovým napětím, proto hraje chemické složení strusek při emulgaci tak významnou roli [13].



Obr. 17: Schéma emulgace strusky a kovu [13].

Han a Holappa ve své práci [14] studovali mechanismus zachytávání železa ve strusce během dmýchání plynu v laboratorních podmínkách. Navrhli dva mechanismy zachytávání kapek železa ve strusce. U prvního jsou velké kapky železa vynášeny do strusky vytvořeným proudem po protržení mezifázového rozhraní. U druhého mechanismu jsou po kontaktu se struskovou fází vytvořeny jemné kapičky železa protržením kovového filmu pokrývajícího uvolněné plynové bubliny.

Autoři Savolainen, Fabritius a Mattila ve své práci [15] zkoumali vlivy fyzikálních vlastností kapalin, jako rozdíl hustot, viskozita lehčí fáze, mezifázové napětí a tloušťka vrstvy oleje, na vznik emulgate. V experimentech byly použity tři různé oleje a roztoky H_2O -NaCl s několika koncentracemi NaCl. Dále bylo ve dvou experimentech použito komerční mýdlo ke změně povrchového napětí mezi vodou a olejem. Experimenty byly provedeny pro tři tloušťky olejové fáze (0,005 m; 0,010 m a 0,015 m). V průběhu experimentu byly studovány jevy emulgate pomocí videokamery. Měřené fyzikální vlastnosti (hustota, viskozita, povrchové napětí a mezifázové napětí) modelovaných kapalin jsou prezentovány v **tab. 4** a **tab. 5**. Naměřené kritické rychlosti proudění v systémech olej- H_2O -NaCl a se třemi různými tloušťkami vrstev oleje jsou prezentovány v **tab. 6**. Průměrné hodnoty naměřených průměrů kapiček (**tab. 7**) byly určovány z videosnímků.

Tab. 4: Fyzikální vlastnosti olejů a roztoků H_2O -NaCl při teplotě 25°C [15].

	Typ oleje	Hustota [kg.m^{-3}]	Viskozita [mPa.s]	Povrchové napětí [mN.m^{-1}]
Olej 1	Lněný olej	903	61,34	35,84
Olej 2	Mobil I 0W40 Motorový olej	848	96,02	31,86
Olej 3	Mobil Super S 10W40 Motorový olej	867	149,8	33,32
Voda 1	Čistá voda	997	0,88	71,97
Voda 2	roztok H_2O – NaCl (114,61 g.l^{-1})	1071	1,07	74,38
Voda 3	roztok H_2O – NaCl (298,99 g.l^{-1})	1169	1,56	77,35

Tab. 5: Naměřené mezifázové napětí mezi oleji a roztoky H_2O - NaCl při teplotě 25°C [15].

	Mezifázové napětí [mN.m^{-1}]
Voda 1 – Olej 1	13,04
Voda 2 – Olej 1	13,49
Voda 3 – Olej 1	13,07
Voda 1 – Olej 2	14,05
Voda 2 – Olej 2	11,37
Voda 3 – Olej 2	9,8
Voda 1 – Olej 3	12,95
Voda 2 – Olej 3	11,89
Voda 3 – Olej 3	6,08
Mýdlo 1 – Olej 1	4,56
Mýdlo 2 – Olej 1	3,58

Tab. 6: Naměřené kritické rychlosti roztoků $H_2O - NaCl$ ve studovaných testech [15].

Tloušťka vrstvy oleje	Kritická rychlost [$m.s^{-1}$]		
	0,005 m	0,010 m	0,015 m
Voda 1 – Olej 1	0,285	0,286	0,324
Voda 2 – Olej 1	0,294	0,291	0,3
Voda 3 – Olej 1	0,288	0,358	0,358
Voda 1 – Olej 2	0,355	0,326	0,342
Voda 2 – Olej 2	0,358	0,377	0,369
Voda 3 – Olej 2	0,336	0,375	0,408
Voda 1 – Olej 3	0,361	0,375	0,444
Voda 2 – Olej 3	0,358	0,381	0,431
Voda 3 – Olej 3	0,366	0,392	0,439
Mýdlo 1 – Olej 1	0,222		
Mýdlo 2 – Olej 1	0,203		

Tab. 7: Průměrné hodnoty naměřených průměrů kapek [15].

Tloušťka vrstvy oleje	Průměr kapek [mm]		
	0,005 m	0,010 m	0,015 m
Voda 1 – Olej 1	6,75	8,143	8,222
Voda 2 – Olej 1	6,625	7	7,667
Voda 3 – Olej 1	6,571	5,667	5,571
Voda 1 – Olej 2	6,571	9,167	7,286
Voda 2 – Olej 2	7	6,444	5,778
Voda 3 – Olej 2	5,9	6,273	5,375
Voda 1 – Olej 3	7,5	8,286	8,5
Voda 2 – Olej 3	7,25	8,333	7,333
Voda 3 – Olej 3	6,333	6,875	7,8
Mýdlo 1 – Olej 1	3,909		
Mýdlo 2 – Olej 1	2		

Z provedeného výzkumu [15] vyplynulo několik závěrů:

- Kritická rychlost proudění potřebná k vytvoření olejových kapiček i průměrná velikost vytvořených kapek se zvyšují se zvyšující se viskozitou olejové fáze. Se zvýšenou viskozitou oleje se změní také rozdíl hustot a mezifázové napětí mezi fázemi.
- Zvýšením viskozity oleje se mírně zvětší průměr kapiček a také objem rozšíření kapiček.
- Kritická rychlost se zvyšuje se zvyšujícím se mezifázovým napětím. Průměrná velikost vytvořených kapek a objem rozšíření kapiček jsou rovněž zvětšeny se zvyšujícím se mezifázovým napětím.

- Zvýšený rozdíl hustoty mezi jednotlivými fázemi způsobí nelineární nárůst kritické rychlosti proudění; průměr vytvořených kapek oleje lineárně klesá s vyšším rozdílem hustoty ve studovaném systému.
- Kritická rychlost proudění se výrazněji zvyšuje pouze u nejtlustší vrstvy oleje. Objem rozšíření kapiček je zvětšován u silnější vrstvy oleje.

V práci [16] bylo provedeno několik pokusů určených ke stanovení kritické rychlosti míchání. K měření průtoku plynu byly použity tři průtokoměry. Rozmezí průtoku plynu na vstupu a výstupu bylo mezi 500 – 600 l.h⁻¹. Plyn byl dmýchán přes kovový dmyšný element o průměru 2 mm ve dně nádoby. Během fyzikálního modelování byly využity kamera, digitální fotoaparát a počítač ke shromažďování a analýze získaných snímků. K simulaci míchání strusky a kovu byla použita válcová nádoba (vnitřní průměr 25 cm) vyrobená z plexiskla. K modelování strusky a kovu byla využita voda a olej. Ke změně experimentálních podmínek sloužily tři druhy silikonové oleje s kinematickými viskozitami 50, 100 a 200 mm².s⁻¹. Měnila se rovněž tloušťka vrstvy oleje.

Byl zkoumán účinek tloušťky vrstvy oleje na chování jevů probíhajících během míchání oleje a vody. **Tab. 8** uvádí experimentální podmínky a vypočtené hodnoty měřených veličin. Srovnání dat mezi tloušťkou vrstvy oleje a kritickou rychlostí proudění uvedených v **tab. 8** poukazuje na snadnější míchání při použití vyšší tloušťky oleje i při nízkých mezifázových rychlostech proudění.

Tab. 8: Výsledky měření kritické rychlosti proudění [16].

Typ silikonového oleje (kinematická viskozita v mm ² .s ⁻¹)	Tloušťka vrstvy oleje (cm)	Výška rozhraní olej voda (cm)	Kritická rychlost (cm.s ⁻¹)	Výška míchání při kritické rychlosti (cm)	Průměrný poloměr kapiček oleje v zóně míchání (cm)
50	1,9	3,2	4,8	2,7	0,8
	3	3,3	3	3,9	0,8
100	1,5	3,6	4,9	2,3	0,7
	3,1	3,5	3,5	3,1	0,7
200	2	3,1	2,9	4,3	0,6
	2,7	3,6	2,7	4,9	0,7

Z dat v **tab.8** dále vyplývá, že viskozita oleje ovlivňuje kritickou rychlost proudění. Podle údajů se kritická rychlost zvyšuje se zvyšující se viskozitou od 50 do 100 mm².s⁻¹. Oproti tomu se kritická rychlost snižuje s dalším zvýšením viskozity na 200 mm².s⁻¹. Výška míchání se zvětšuje se zvyšující se tloušťkou vrstvy konkrétního typu silikonového oleje. Tloušťka olejové vrstvy neovlivňuje průměrnou velikost kapky v zóně míchání u jednotlivých typů silikonového oleje.

2.5 Oblast „struskového“ oka

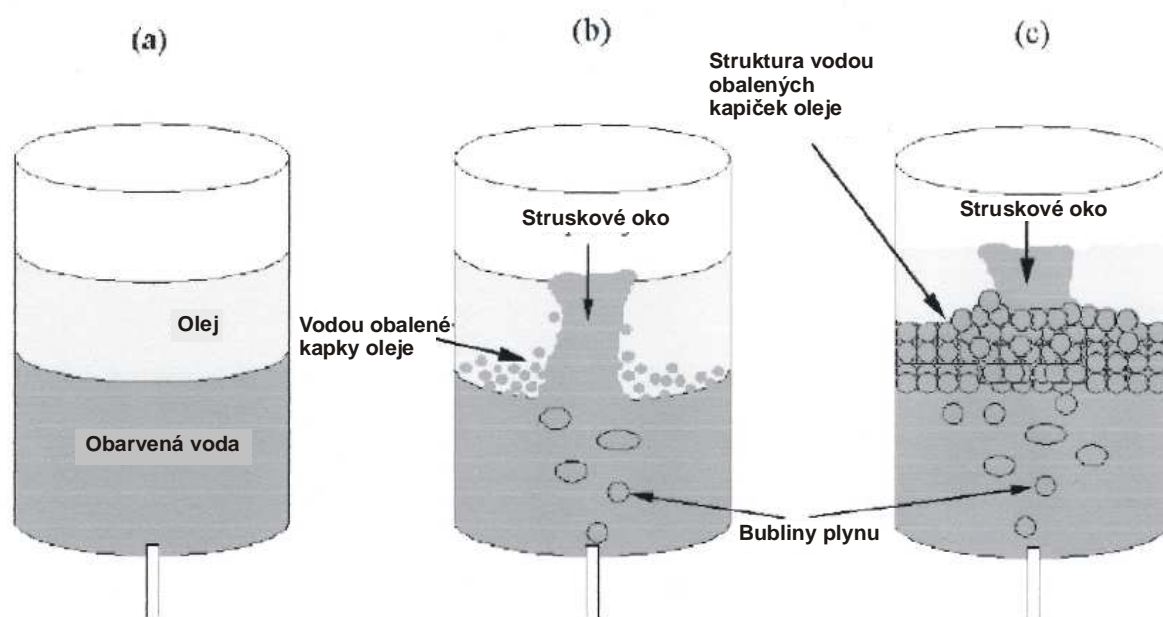
Při dmýchání plynu spodem, využívaného při procesech výroby a rafinace oceli, dochází k žádoucímu míchání kovu, za účelem zajištění teplotní a chemické homogenizace, k podpoře vyplouvání vměstků, odplynění a dalších procesů. Intenzita míchání kovu je zvolena v závislosti konkrétního účelu, např. při mírném promíchávání (nízkém průtoku dmýchaného plynu) je zajištěno minimální narušení rozhraní struska – kov, kvůli podpory koalescence a flotace vměstků. Oproti tomu intenzivnější míchání může být využito

k vytvoření struskového oka. Struskové oko je výraz pro oblast, kde je struska vytlačena k okraji pánve, což je způsobeno probubláváním inertním plynem. Vznik oka byl předmětem několika studií [16, 17, 18, 19, 20].

V moderních praktikách pánvové metalurgie je oblast struskového oka jedním z mála regionů, kde je ocel vystavena styku s vnějším prostředím, z čehož plyne možnost průběhu nežádoucích procesů jako reoxidace nebo nadusičení.

Kromě toho, při vysoké intenzitě míchání, se na rozhraní struska – kov může oblast okraje oka rozpadnout na struskové kapky a dochází k jevu nazvanému emulgace strusky. Vytváření kapiček zvyšuje mezifázovou plochu rozhraní struska – kov. Dochází tak k vytvoření lepších kinetických podmínek a tím lepšímu přenosu hmoty.

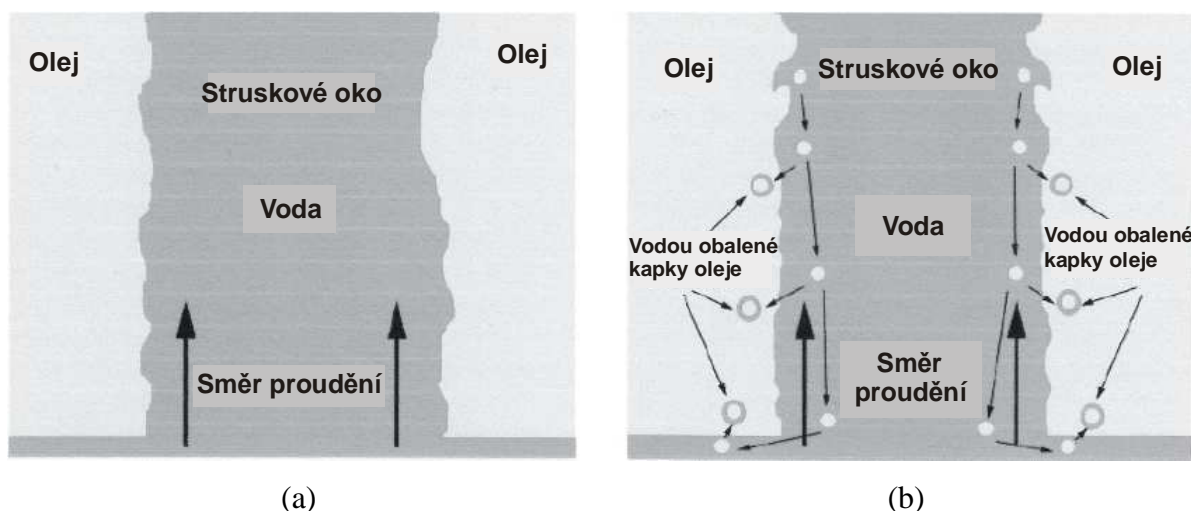
Dayal ve své práci [16] mj. studoval mechanismus tvorby struskového oka. V této simulaci použil tři průtokoměry (s provozním rozsahem $100 - 350 \text{ l.h}^{-1}$) pro měření průtoku plynu. Modelové podmínky byly shodné s těmi při měření kritické rychlosti proudění. U experimentu byl použit olej s kinematickou viskozitou $100 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. Tloušťka vrstvy vody byla 20 cm a oleje 5 cm. Mechanismus tvorby struskového oka je schématicky znázorněn na **obr. 18**.



Obr. 18: Schématické znázornění míchání plynem, (a) jednotlivé vrstvy obarvené vody a oleje při absenci proudění plynu, (b) tvorba vodou obalených kapek oleje kolem struskového oka po dosažení kritické rychlosti a (c) struktura vodou obalených kapek oleje kolem struskového oka po stabilizaci proudění [16].

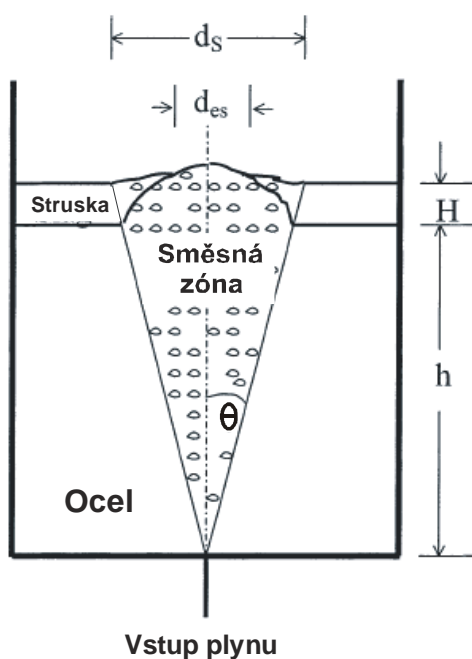
Na **obr. 18a** je vrstva oleje na hladině obarvené vody v klidovém stavu před dmýchání plynu. Po dosažení kritické rychlosti proudění dochází k vytváření vodou obalených olejových kapek kolem struskového oka (**obr. 18b**). **Obr. 18c** vyobrazuje tvorbu struktury vodou obalených kapiček oleje kolem struskového oka po stabilizaci proudění. Detailnější zobrazení tvorby vodou obalených kapiček oleje vlivem vytvořeného proudu plynu v oblasti struskového oka jsou zakresleny na **obr. 19**. Mezifázová rychlost mezi olejem kolem struskového oka a vodou uvnitř struskového oka se zvyšuje v důsledku proudění plynu.

Na **obr. 19a** dosahuje mezifázová rychlost mezi vodou a olejem hodnoty pod kritickou rychlostí a není očekáván vznik kapiček oleje. Mezifázová rychlost mezi vodou a olejem dosahuje hodnoty nad kritickou rychlostí, což vede ke vzniku kapiček oleje, které se vracejí zpět do objemu oleje s vodním filmem (**obr. 19b**).



Obr. 19: Mechanismus tvorby vodou obalených kapek oleje při simulaci míchání plynem, (a) struskové oko vytvořeno pod kritickou rychlostí proudění, (b) tvorba kapek nad kritickou rychlostí [16].

Oblast směsné zóny, rychlostních polí, rozložení bublin, vzájemné vztahy mezi směsnou zónou oka a provozními parametry během dmýchání plynu spodem pánve studovali například Subagyo, Krishnapisharody, Mazumdar, Iguchi, ad. V jejich pracích [17, 18, 19, 20] navrhli rovnice obsahující fyzikální vlastnosti plynu a kapalin. Rovnice zahrnují všechny příslušné vlivy na proces tvorby oka pro konkrétní systémy. Na **obr. 20** je schématicky zobrazen případ dmýchání plynu dnem pánve a vytvořené oko ve vrstvě strusky.



Obr. 20: Schéma tvorby otevřeného oka při dmýchání plynu spodem [17].

Plochu směsné zóny (podstava směsného kužele) lze definovat jednoduchou geometrickou analýzou jako:

$$A_s = (H + h)^2 \pi \tan^2 \theta_{pl} \quad (42)$$

Tento prostor je určen úhlem směsné zóny θ , výškou strusky (h) a tekuté oceli (H).

Podle Subagyo ad. [17] lze plochu struskového oka vzhledem k přítomnosti vrchní strusky odhadnout podle následující rovnice:

$$A_{es} = \pi \cdot d_{es}^2 \approx 0,02 \cdot (H + h)^2 \cdot \left[\frac{Q^2}{gH^5} \right]^{0,375} \quad (43)$$

kde A_{es} je plocha struskového oka (m^2),

h - výška kovu (m),

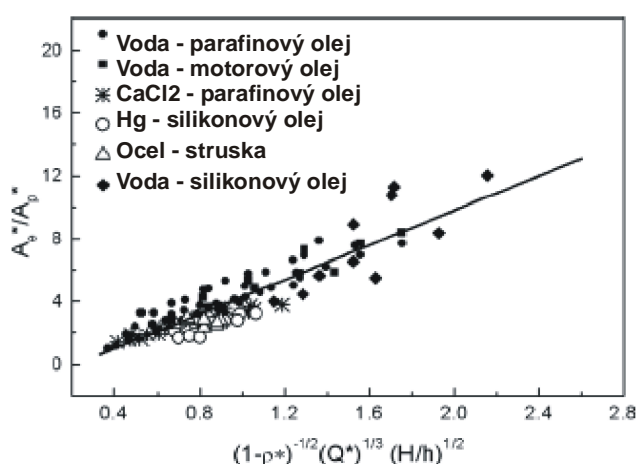
H - výška strusky (m),

Q - průtoková rychlost plynu na výstupu z tvárnice ($m^3 \cdot s^{-1}$),

g - gravitační zrychlení ($m \cdot s^{-2}$),

d_{es} - průměr oblasti struskového oka (m).

V práci [18] byl vyvinut model k určení velikosti oka přímo pro provozní proměnné. Struskové oko vychází z interakce mezi více fázemi (plyn – kapalina – kapalina) v plynem míchané pánvi. Velikost oka závisí na velkém počtu proměnných ve více fázovém systému. Mezi tyto proměnné patří: průtok plynu (Q), výška lázně (H), výška druhé fáze – strusky (h), průměr pánve (D), fyzikální vlastnosti zúčastněných kapalin (tj. hustota a viskozita), mezifázové napětí mezi spodní a vrchní vrstvou kapaliny a vlastnostmi zařízení pro dmýchání plynu. Na **obr. 21** je znázorněna závislost poměru bezrozměrných ploch struskového oka na dalších bezrozměrných parametrech (Q^* , h^* , ρ^*) vypočtených podle Krishnapisharody [18] pro různé vícefázové systémy.



Obr. 21: Závislost poměru bezrozměrných ploch oka na bezrozměrných parametrech (Q^* , h^* , ρ^*) vypočtených podle Krishnapisharody pro různé vícefázové systémy [18].

Nejvýraznější vliv průtoku plynu, hustoty kapalin a poměr výšek kapalných fází na velikost plochy struskového oka lze pozorovat u systémů voda-silikonový olej, voda-motorový olej a voda-parafinový olej. U ostatních systémů je závislost téměř shodná. Model [18] má dobré předpoklady využití k úspěšnému modelování skutečných provozních podmínek v pánvové metalurgii.

3 SOUHRN LITERÁRNÍCH POZNATKŮ

Provedený literární rozbor o přenosových procesech mezi struskou a kovem přinesl následující poznatky:

1. Vliv přítomnosti druhé fáze (olej v modelu, struska v pánvi) prodlužuje potřebnou délku homogenizačního dmýchání a tento vliv je výraznější při použití nižších průtoků dmýchaného plynu.
2. K rychlejšímu přenosu hmoty dochází při vyšších průtocích dmýchaného plynu. Kinetika přenosových procesů závisí na celkovém průtoku plynu.
3. Nejvyšších stupňů snížení obsahu prvku je dosaženo v případě umístění tvárnice v ose pánve. Zvětšení míry vyosení vede k nežádoucímu snížení rychlosti poklesu obsahu prvku v lázni při srovnatelných průtocích plynu.
4. V oblasti nízkých průtoků plynu nemá viskozita struskové fáze výrazný vliv na přenosové procesy. V případě vysokých průtoků plynu probíhají přenosové procesy pomaleji u struskové fáze s vyšší viskozitou.
5. Kritický průtok plynu se zvyšuje se zvyšujícím se mezifázovým napětím.
6. Vyšší tloušťka vrstvy druhé fáze (olej, struska) urychluje přenos hmoty zejména z důvodu tvorby většího počtu kapiček.
7. Zvětšením velikosti tvárnice dojde k urychlení přenosových procesů mezi dvěmi nemísitelnými kapalinami v oblasti vyšších průtoků plynu.
8. Během dmýchání plynu přes dmyšnou tvárnici a ponornou tryskou ve stejné pozici umístění není zpozorován výrazný rozdíl v rychlosti přenosu hmoty. Se snižující se hloubkou ponoření trysky se urychluje přenos hmoty v celém rozsahu průtoků plynu.
9. Kritická rychlost proudění kapaliny pro vznik emulgate je závislá na viskozitě druhé fáze – olej (struska), rozdílu hustot kapalin a mezifázovém napětí.
10. Vyšší intenzitu míchání je možno využít k tvorbě struskového oka a následně k emulgaci strusky do kovu.
11. Emulgací strusky do kovu dochází ke zvětšení mezifázové plochy rozhraní struska – kov a tím k vytvoření lepších podmínek pro kinetiku přenosových procesů během dmýchání plynu do lící pánve.

Na základě výsledků fyzikálního modelování plynem prodmychávané pánve lze vyvodit závěry sloužící k optimalizaci množství vměstků a procesu odsíření na zařízeních sekundární metalurgie. Pro získání nízkého obsahu kyslíku v oceli je nutné během procesu míchání zabránit reoxidaci oceli a podpořit reakce mezi struskou a kovem, které zajistí účinné snížení obsahu nežádoucích prvků a koalescenci vměstků do strusky. Proces odsíření vyžaduje intenzivní míchání lázně, během kterého dochází k emulgaci strusky a kovu, způsobující zvětšení kontaktního povrchu dvou kapalných fází a urychlení reakcí probíhajících mezi nimi.

Za účelem splnění těchto požadavků je doporučeno dmýchat plyn nižšími průtoky poměrně dlouhou dobu (proces mírného čerání s odstraněním veškeré stržené strusky

z taveniny). Tato doba je ovšem omezená dalšími požadavky zpracování tekuté oceli na zařízeních sekundární metalurgie a plynulého lití.

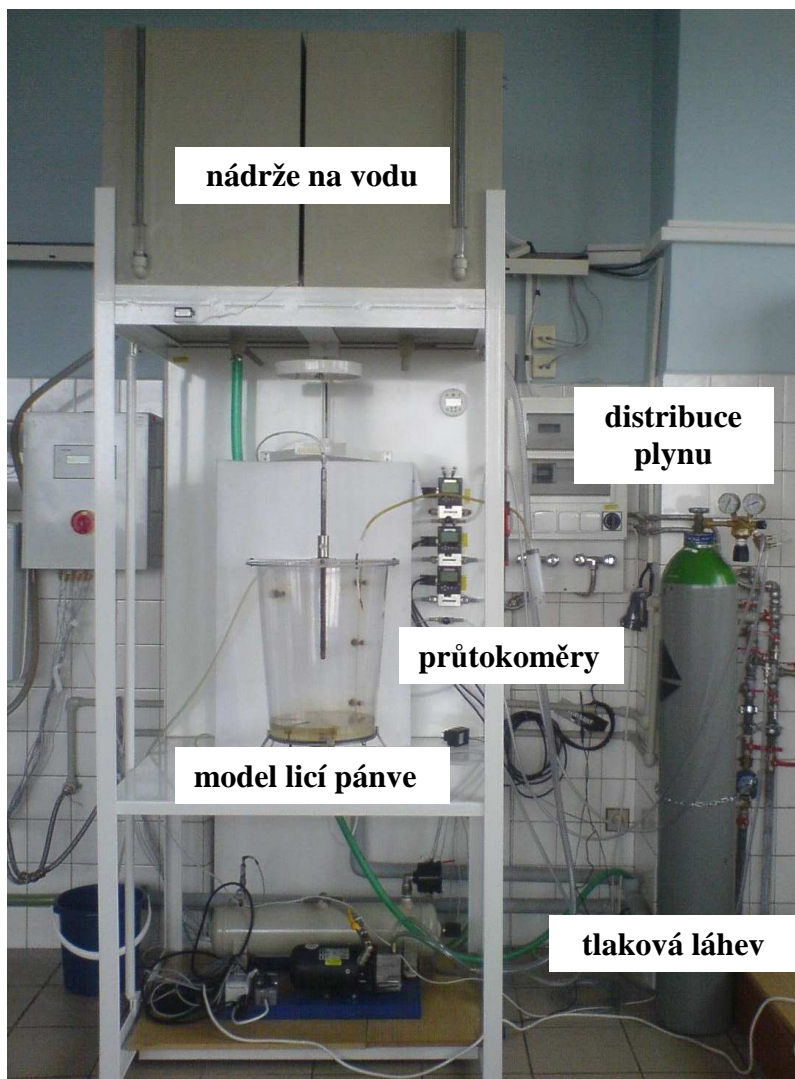
Průběh přenosových procesů může být zdokonalován pomocí numerických a fyzikálních modelů. Správné a teoreticky dobře připravené používání těchto modelů může vést k pochopení procesů probíhajících mezi kovem a struskou a k jejich optimalizaci. Je však nutné zdůraznit, že optimalizace konkrétních agregátů vyžaduje provedení vlastního výzkumu. Jen tak lze doporučit konkrétní režimy dmýchání inertního plynu určené pro požadované rafinační aplikace.

4 EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM VLIVU OKRAJOVÝCH PODMÍNEK NA PRŮBĚH PŘENOSOVÝCH PROCESŮ MEZI KOVEM A STRUSKOU V LICÍ PÁNVI

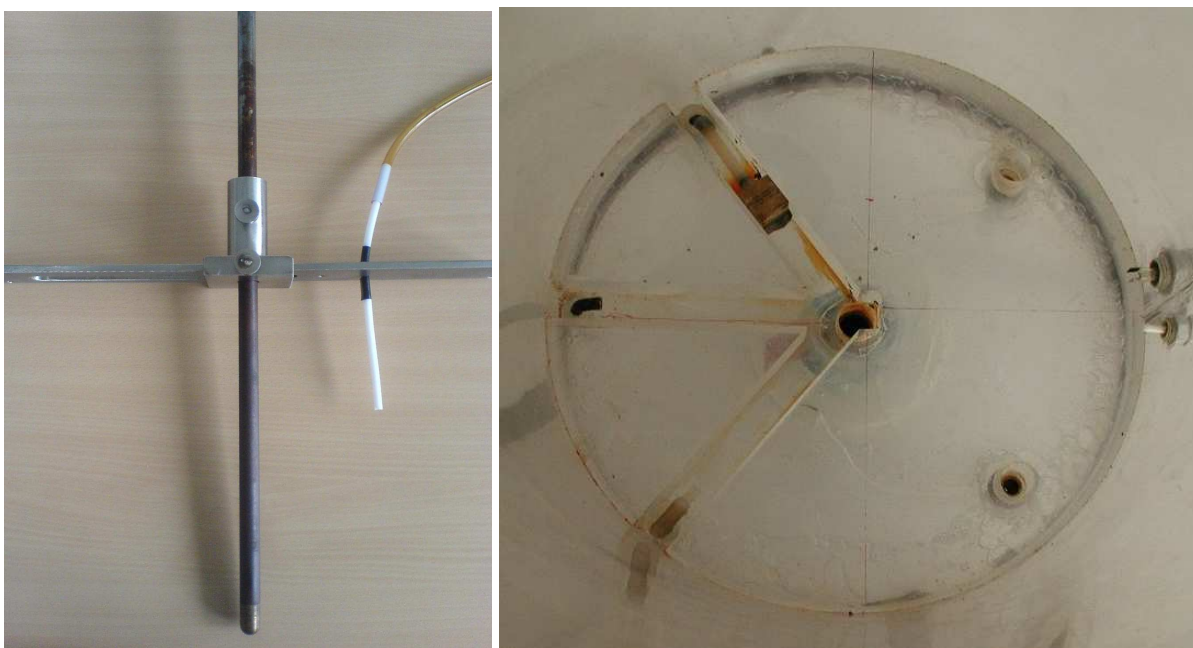
Cílem experimentální části této diplomové práce bylo osvojení si nově vytvořené metodiky fyzikálního modelování přenosových procesů mezi kovem a struskou, provedení metodických experimentů a vyhodnocení dosažených výsledků.

4.1 Popis modelu

K simulaci přenosových procesů byl použit zmenšený fyzikální model reálné 180 tunové licí pánve v geometrickém měřítku 1:9, vybudovaném na katedře metalurgie VŠB-TU Ostrava. Model byl vyroben z plexiskla. Celkové schéma modelového zařízení s popisem jednotlivých částí je možno vidět na **obr. 22**. Distribuce plynného argonu je vedena od tlakové láhve přes systém průtokoměrů do dmyšných elementů umístěných ve vyfrézovaných drážkách ve dně pánve nebo do ponorné trysky ukotvené ve vrchní části pánve (viz **obr. 23**).



Obr. 22: Celkové schéma modelového zařízení.



Obr. 23: Ponorná tryska a dno lící pánve s vyfrézovanými drážkami pro umístění tvárnic.

4.2 Popis metodiky

Při simulaci metalurgických přenosových procesů na zmenšeném fyzikálním modelu reálné 180 tunové lící pánve v geometrickém měřítku 1:9 byla pozornost zaměřena především na kinetiku přenosu prvku mezi dvěma fázemi (kov-struska). V provozních podmínkách se může jednat o přenosové procesy typu odsíření. Pro simulaci tohoto procesu na vodním modelu byla síra nahrazena jodem, který přechází z vodného roztoku (simulujícího ocel) do oleje (představujícího strusku), čímž je dodržena „hrubá analogie“ procesu. Tento děj probíhá až do rovnovážného stavu, kdy se dosáhne daného poměru obsahů jodu mezi oběma fázemi. Fyzikální vlastnosti použitých materiálů jsou uvedeny v **tab. 9**.

Tab. 9: Fyzikální vlastnosti použitých materiálů.

Chemikálie	sumární vzorec	molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	teplota tání/varu (°C)	rozpustnost při 20°C (g.l ⁻¹ H ₂ O)	hustota (kg.m ⁻³)	kinematická viskozita při 20 °C (mm ² .s ⁻¹)	barva	zápach
Jod	I ₂	253,81	113,6/184,4	0,34	4930	-	šedá	dráždivý
Jodid draselný	KI	166,01	681/1330	1430	3130	-	bílá	bez
Pentahydrát thiosíranu sodného	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	248,18	48/-	701	1690	-	bez	bez
Škrob, bramborový	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	(162,14) _n	-/-	50 (při 90 °C)	300-700 (sypná)	-	bílá	bez
Parafinový olej	Uhlovodíkové řetězce C ₁₅ ÷ C ₃₀	-	-15/<500	0	850	≈ 38	bez	bez

Během této simulace byla zkoumána kinetika přenosu jodu z vodní do olejové lázně v závislosti na nastavení okrajových podmínek systému představujících objemový průtok homogenizačního plynu (Ar), pozici dmyšného elementu, volbu způsobu dmýchání plynu (skrz půdní dmyšný element nebo ponornou trysku) nebo vliv viskozity oleje (strusky).

Jod byl pro simulaci přenosových procesů zvolen z důvodu jeho rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech (např. oleje nebo jiné látky organického původu) a podmíněné „rozpustnosti“ ve vodě, dle rovnice (44). Vhodnost volby podtrhuje i vzájemná nemísitelnost vybraných olejů a vody a relativně snadná indikovatelnost úbytku jodu z vodného roztoku během experimentu. Tento úbytek jodu ve vodném roztoku může simulovat právě úbytek síry v oceli během její mímopeční rafinace.



Pro simulaci přenosových procesů je využita rovnováha mezi rozpustností jodu v oleji a vodném roztoku jodidu draselného (obecně může jít o jakýkoli jodid ve vodě rozpustný), rovnice (45).



Rovnovážnou konstantu $K_{N,I}$ určuje podíl maximálních rozpustností jodu v obou složkách (46).

$$K_{N,I} = \frac{c(I_{2,olej})_{\max}}{c[I_3^-(aq)]_{\max}} \quad (46)$$

kde: $K_{N,I}$ je Nernstova rovnovážná konstanta (-),

$c(I_{2,olej})_{\max}$ - maximální rozpustnost jodu v oleji za daných experimentálních podmínek ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),

$c[I_3^-(aq)]_{\max}$ - maximální rozpustnost jodu v jodidovém roztoku za daných experimentálních podmínek ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

4.2.1 Příprava roztoků

V prováděných experimentech se používaly tyto roztoky:

Vodný roztok I_2 – jod je ve vodě téměř nerozpustný, jak již bylo zmíněno výše, je tomuto podřízena i technologie rozpouštění.

Pro získání koncentrace $2,9035 \cdot 10^{-4} \text{ mol } I_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ ($7,3647 \cdot 10^{-3} \text{ hm.}\%$) je potřeba na jeden litr vody rozpustit 0,0737 g I_2 a 0,5131 g KI. Pro objem modelu lící pánve, který činí po 400 mm rysku 34,6 l, je potřeba celkově navážít 2,5497 g I_2 a 17,5334 g KI (molární poměr zde dosahuje hodnoty KI: I_2 =10). Navážku je vhodné zvážít přesnými váhami (alespoň na 3 desetinná místa).

Postup rozpouštění byl následující:

1. Do třetí misky byla nasypána celá navážka I_2 a část (1/2) navážky KI, za sucha pečlivě rozdrcena a promíchána až do vzniku hnědého prášku.
2. Poté jemně zalita vodou pomocí stříčky a dále drcena a míchána.

3. Koncentrovaný roztok KI_3 se nechal odstát, aby nerozpuštěný I_2 klesnul ke dnu třecí misky. Následně byl opatrně odléván roztok do objemné kádinky, tak aby do této kádinky neinfiltrovala nerozpuštěná část I_2 .
4. Do třecí misky se zbytky nerozpuštěného I_2 byla přidána 1/4 z původní navážky KI a body 2 a 3 byly opakovány.
5. Následně byla do misky přidána poslední 1/4 z navážky KI a opět byl celý postup opakován.
6. Třecí miska byla vypláchnuta do objemu modelu pomocí stříčky.

Po pečlivém dodržení předepsaného postupu by mělo dojít k rozpuštění celé navážky I_2 .

Olej – jako kapalina představující „struskovou“ fázi bylo zvoleno médium, jenž nejlépe odpovídalo především těmto požadavkům:

- dobře extrahuje jod z vodného roztoku KI_3 ,
- je nerozpustná ve vodě,
- má nižší hustotu než voda,
- je netoxická,
- má vyšší viskozitu než voda,
- kinetika přenosu jódu mezi vodným roztokem a extrahovadlem není postižena příliš vysokým mezifázovým napětím,
- je stabilní a nepodléhá degradaci v oxidačním prostředí.

Těmto požadavkům nejlépe vyhovoval pečlivě vybraný druh parafinového oleje. V experimentech bylo použito 1,5 l tohoto oleje.

Titrační roztok - $\ominus Na_2S_2O_3$ – jako titrační roztok byl použit vodný roztok thiosíranu sodného ($Na_2S_2O_3$) o koncentraci $0,00395 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro výrobu tohoto roztoku o požadované koncentraci bylo potřebné množství $0,98021 \text{ g } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ na jeden litr destilované vody. Pro čím jak nejvyšší přesnost dosažení požadované koncentrace titračního roztoku je potřeba použít nádobu o velkém objemu a přesné váhy.

Protože se thiosíran ve vodném roztoku i při nepatrném okyselení rozkládá za vzniku zákalu elementární síry, je potřeba základní roztok thiosíranu stabilizovat přísadkou **uhličitanu sodného (Na_2CO_3)** (cca $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ vody).

Roztok indikátoru - $\ominus (C_6H_{10}O_5)_n$ – při vizuální indikaci stanovení jódu se využívá specifický jodometrický indikátor škrob. Škrobový roztok obsahuje účinnou složku amylosa (rozpuštěný škrob), která tvoří s I_3^- intenzivně tmavomodrou adsorpční sloučeninu. Citlivost této reakce je mimořádná a dovoluje detekovat pro lidský zrak jod ještě v koncentracích $1 \cdot 10^{-5} \text{ eq} \cdot \text{l}^{-1}$.

Pro komplikace při rozpouštění škrobu byla zvolena metodika rozpouštění tak, aby se rozpustila celá navážka škrobu a přitom se netvořily sraženiny:

1. $20 \text{ g } (C_6H_{10}O_5)_n$ bylo rozmícháno ve 100 ml studené vody.

2. Vzniklá suspenze byla za neustálého intenzivního míchání elektromagnetickou míchačkou zalévána 1 l vroucí vody.
3. Horký \odot ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n byl za neustálého míchání ochlazován.

4.2.2 Příprava experimentu

Licí pánev byla naplněna vodným roztokem trijodidu draselného. Objem roztoku činil 34,6 l. K odběru vzorků bylo připraveno 12 erlenmeyerových baňek s plochým dnem o objemu 250 ml. Po prvotní homogenizaci vodného roztoku, před přidáním svrchní vrstvy tvořené olejem, byl z modelu odebrán vzorek roztoku. Tento vzorek byl označen jako „ τ_0 “ a sloužil jako referenční vzorek.

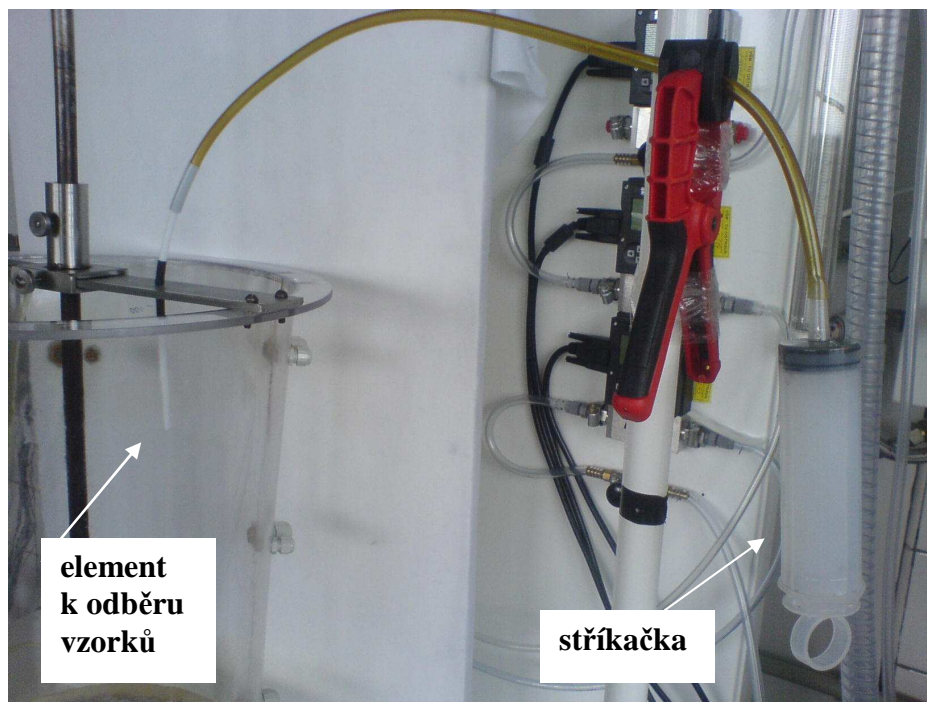
Poté byl pomocí předem připraveného nástroje tlumícího penetraci oleje do vodného roztoku (**obr. 24**) olej opatrně ale rychle nalit na hladinu roztoku. Ihned po nanesení veškerého oleje na hladinu lázně byl pomocí uzavíracího ventilu puštěn Ar. Vniknutí prvních bublinek do lázně bylo považováno za zahájení časově sledované části experimentu.



Obr. 24: Nástroj určený k nalévání oleje na hladinu roztoku jodu.

4.3 Průběh experimentu a provedené modelové varianty

V průběhu každého experimentu bylo nezbytně nutné udržovat průtok plynu na požadované hodnotě. Pomocí elementu umístěného 8 cm od okraje modelu cca 5 cm pod rozhraním vodný roztok – olej byly stříkačkou (viz – **obr. 25**) odebírány vzorky o požadovaném objemu v pravidelných časových intervalech.



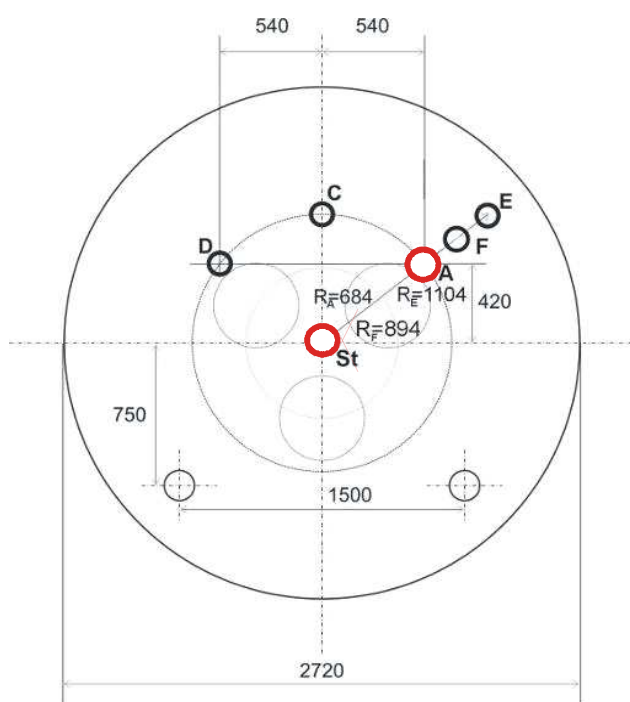
Obr. 25: Zařízení k odběru vzorků.

V průběhu každého experimentu bylo odebráno celkem 12 vzorků (vč. vzorku τ_0) – viz **obr. 26**. Při vzorkování je nutné dávat pozor na objem odebraného vzorku a dodržovat obecná pravidla používání nedělené pipety. Při odebírání vzorku nesmí dojít k nasátí bublinek Ar nebo vzduchu, což by zkreslilo skutečný objem odebraného vzorku. Vzorek nesmí být znečištěn olejem. Případným nasátím jakéhokoliv množství oleje společně se vzorkem vodného roztoku by došlo k nevratnému znehodnocení tohoto vzorku a celý pokus by musel být opakován od počátku.



Obr. 26: Odebrané vzorky vodného roztoku jodu v průběhu experimentu.

Jak je zakresleno v **obr. 27**, byly u přenosových procesů zkoumány dvě základní varianty umístění dmyšného elementu (v pozicích St a A) a jedna varianta umístění ponorné trysky (v pozici St). Pozice St představuje centrální umístění elementu nebo ponorné trysky ve středu dna lící pánve a pozice A umístění přibližně v polovině poloměru dna. Ponorná tryska zasahovala až do hloubky 11 cm ode dna pánve.



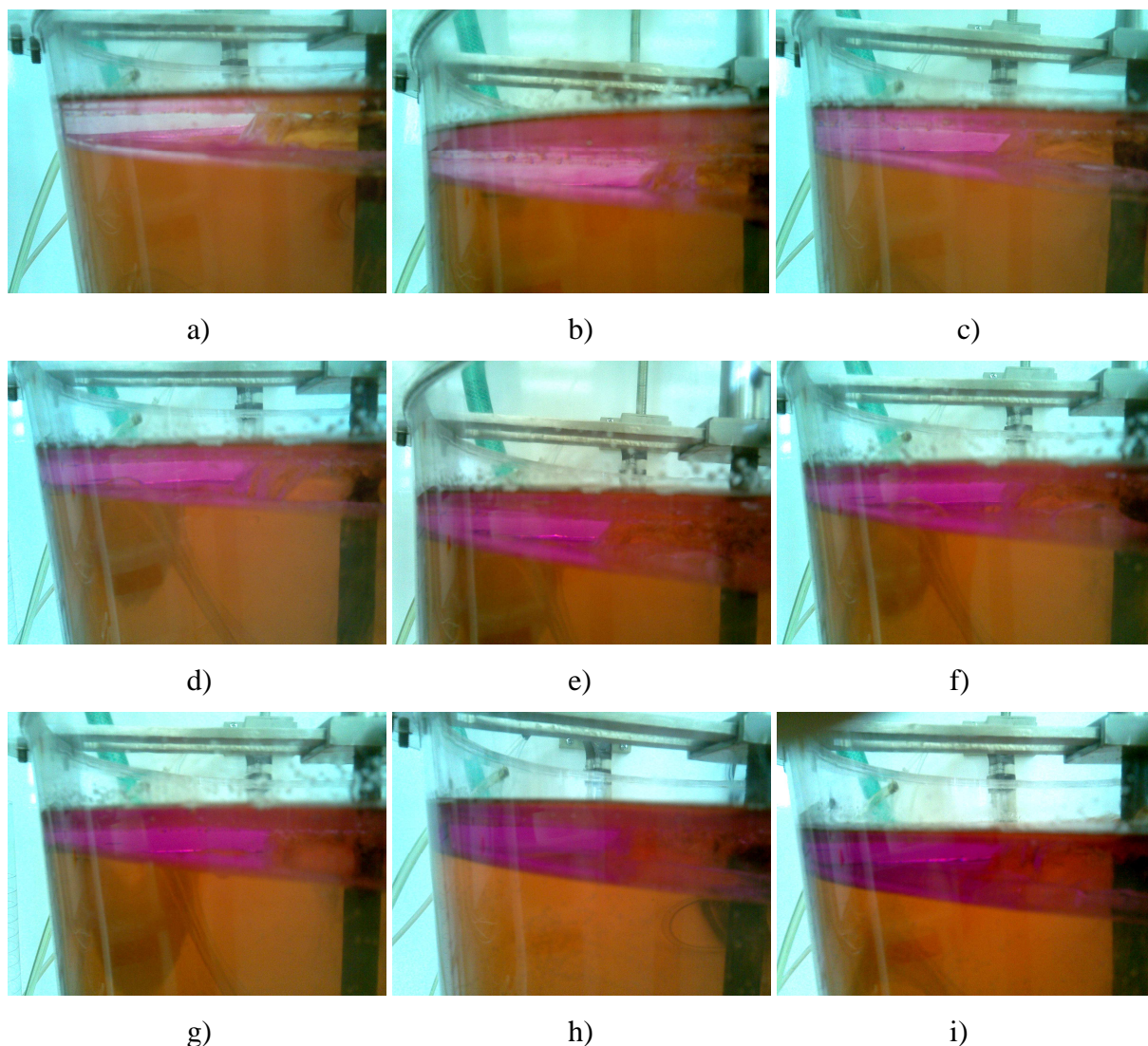
Obr. 27: Schématické znázornění umístění pŕdních dmyšných elementů a ponorné trysky.

K rozšíření možnosti srovnávání byly zvoleny tři intenzity dmýchání, které v provozních podmínkách odpovídají průtokům 117 l.min^{-1} , 243 l.min^{-1} a 400 l.min^{-1} . Průtoky na díle odpovídají provozním průtokům uvedených v **tab. 10**. Bylo tedy použito 9 variant dmýchání - třemi průtoky ve třech pozicích. Při trojnásobném opakování každé varianty bylo provedeno celkem 27 časově velmi náročných pokusů.

Tab. 10: Objemové průtoky plynu na modelu a díle.

Způsoby dmýchání (varianta)	Objemové průtoky plynu (l.min^{-1})	
	model	dílo
St	0,884	117
	1,835	243
	3,021	400
A	0,884	117
	1,835	243
	3,021	400
St_TR11	0,884	117
	1,835	243
	3,021	400

Na následujících obrázcích (**obr. 28**) je znázorněno postupné zabarvování parafinového oleje v důsledku přecházení jodu z vodného roztoku. Fotografie jsou pořízeny v tří minutových časových intervalech od začátku experimentu.



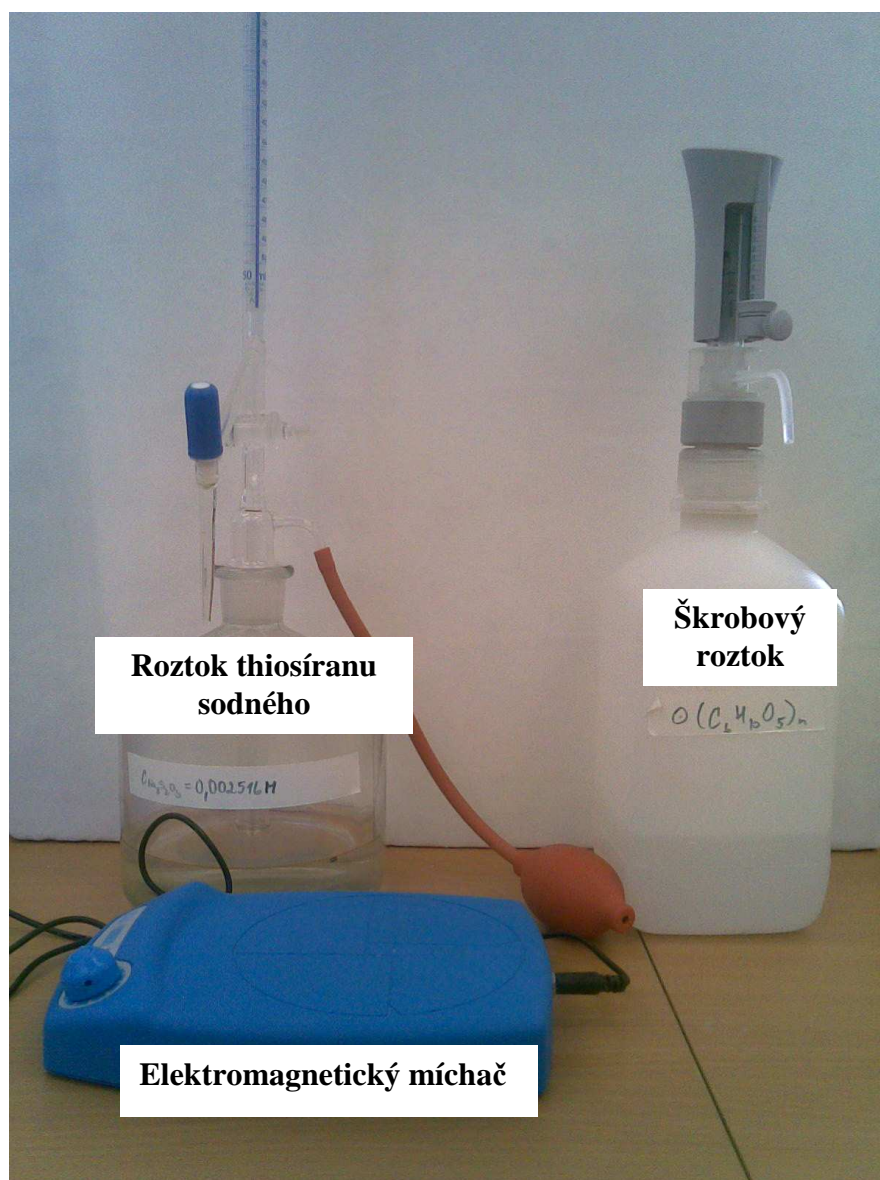
Obr. 28: Vizuální přechod jodu z jeho vodného roztoku do parafinového oleje v průběhu experimentu; po a) 3 min., b) 6 min., c) 9 min., d) 12 min., e) 15 min., f) 18 min., g) 21 min., h) 24 min., i) 27 min od začátku experimentu.

4.4 Vyhodnocení dosažených výsledků

4.4.1 Chemická analýza odebraných vzorků

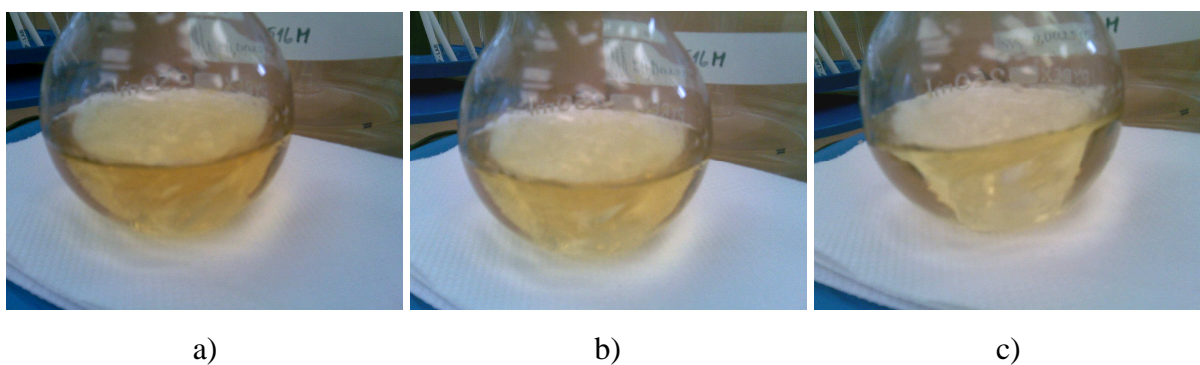
Pro vyhodnocování obsahu jodu ve vzorku bylo využíváno titrace, která je založena na selektivní reakci jodu (resp. nestabilního trijodidového aniontu) s thiosíranem sodným za vzniku jodidu sodného a tetrathionanu sodného dle rovnice (47). Zařízení používané k titraci je znázorněno na **obr. 29**.

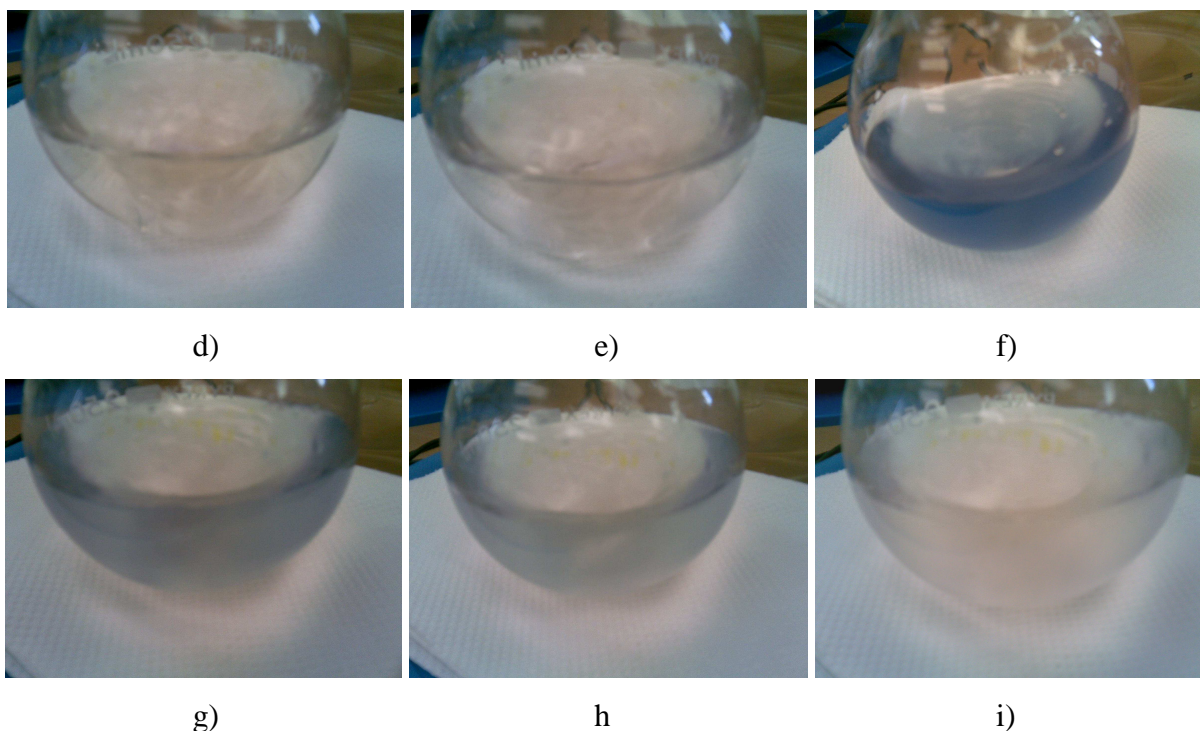




Obr. 29: Zařízení a roztoky určené k titraci.

Při vizuálním stanovení obsahu jodu se využíval specifický jodometrický indikátor - škrob, konkrétně roztok škrobu $\odot (C_6H_{10}O_5)_n$. Jod vytváří se škrobem slabý komplex modré barvy, jehož zánik spolehlivě indikuje kvantitativní průběh reakce. Proto lze množství jodu stanovit titrací thiosíranem za přítomnosti indikátoru. Na následujících snímcích na **obr. 30** je zobrazen postup vizuálního stanovení obsahu jodu titrací za přítomnosti roztoku škrobu.





Obr. 30: Titrace vodného roztoku jodu thiosíranem sodným za přítomnosti roztoku škrobu (přidaného na snímku f).

V bodě ekvivalence platí:

$$n(S_2O_3^{2-}) = 2n(I_2) \quad (48)$$

Vzhledem k stechiometrii reakce platí:

$$n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-}) \quad (49)$$

Použitím předchozích rovnic lze určit vztah pro výpočet koncentrace I_2 v roztoku:

$$c(I_2) = \frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})}{2 \cdot V(I_2)} = \frac{c_{tit} \cdot V_{tit}}{2 \cdot V_{\Theta}} = 2,6333 \times 10^{-5} \cdot V_{tit} \quad (50)$$

kde: $c(I_2)$ je koncentrace jodu ve vzorku (mol.l^{-1}),

$c(S_2O_3^{2-}) = c_{tit}$ - koncentrace titračního činidla ($3,95 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$),

$V(S_2O_3^{2-}) = V_{tit}$ - objem titračního činidla (75 ml),

$V(I_2) = V_{\Theta}$ - objem vzorku (ml).

4.4.2 Transformace výsledků modelování na podmínky reálné lící pánve

Z výsledných hodnot koncentrace jodu byly sestaveny grafy, které znázorňovaly úbytek jodu ve vodném roztoku v závislosti na čase. Pro grafické znázornění byly použity bezrozměrné veličiny - bezrozměrná koncentrace, definovaná vztahem (51)

$$\tilde{c}_{[i]} = \frac{c_{[i]} - c_{[rovn.]}}{c_{[0]} - c_{[rovn.]}} \quad (51)$$

kde: $\tilde{c}_{[i]}$ je bezrozměrná koncentrace I_2 ve vodném roztoku (-),

$c_{[i]}$ - aktuální vypočtená koncentrace I_2 ve vodném roztoku, označeného v rovnici (50) jako $c(I_2)$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),

$c_{[rovn.]}$ - rovnovážná koncentrace I_2 ve vodném roztoku po absolutním promíchání v dělicí baňce ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),

$c_{[0]}$ - počáteční koncentrace I_2 ve vodném roztoku před započítáním experimentu ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

a bezrozměrný čas θ , který je vyjádřen podílem času měření koncentrace stopovací látky t k celkovému času trvání experimentu τ , dle vztahu (52):

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (52)$$

kde t je čas měření koncentrace stopovací látky (s),

τ - celkový čas trvání experimentu (s).

Naměřené hodnoty byly zpracovány pomocí regresní analýzy, přičemž jako nejlépe vyhovující i z hlediska fyzikální podstaty procesu se ukázalo využití exponenciální závislosti popsanou rovnicí (53).

$$\tilde{c}_{[i]} = e^{k \cdot \theta} \quad (53)$$

kde: $\tilde{c}_{[i]}$ je bezrozměrná koncentrace jodu ve vodném roztoku (-),

k - odpovídá konstantě, která má specifickou hodnotu pro každou experimentální variantu (-),

θ - bezrozměrný čas (-).

4.4.3 Diskuze dosažených výsledků

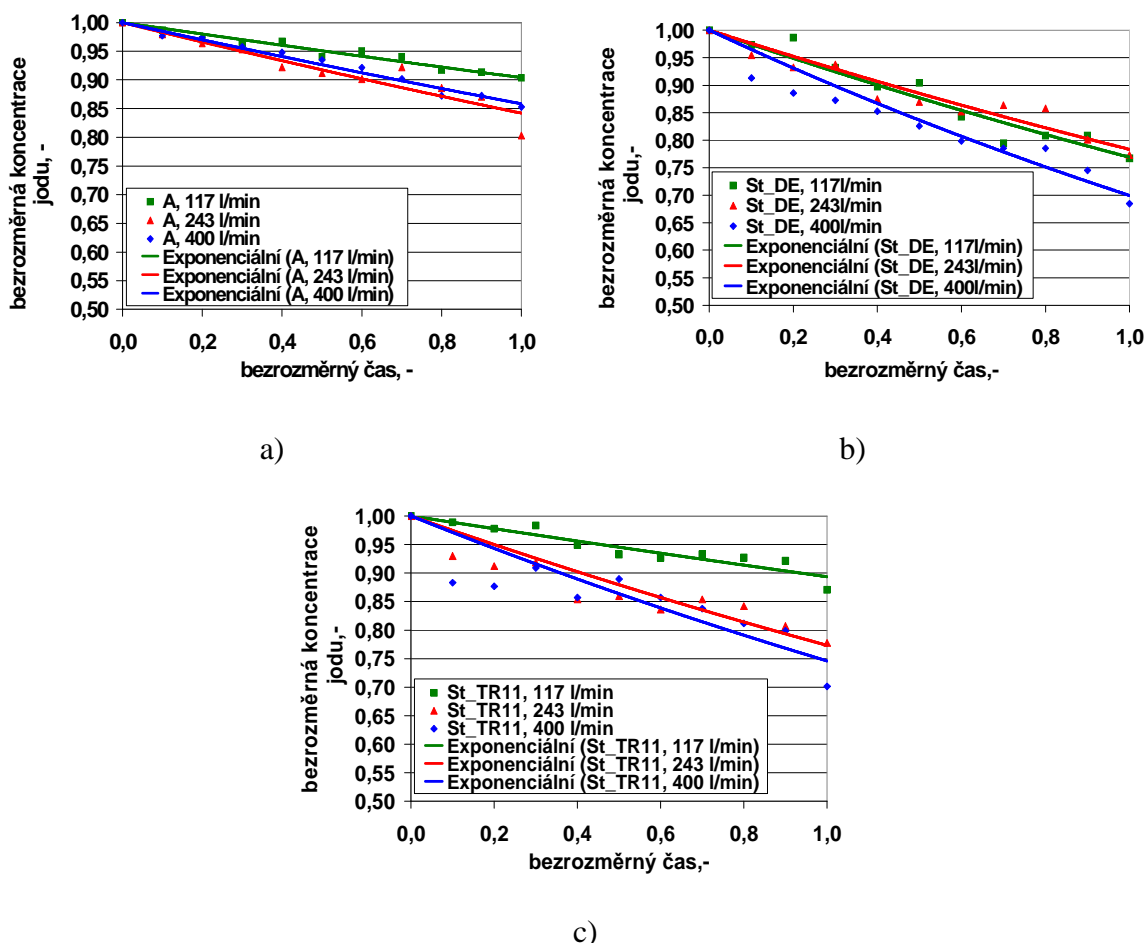
Výsledky experimentů proložené příslušnými křivkami byly využity ve vlastní diskuzi. Body jsou proloženy exponenciálními trendovými křivkami, jejichž koeficient k (ve vztahu k rovnici (53)) a index spolehlivosti R^2 jsou uvedeny v **tab. 11**.

Koeficient k vyjadřuje „strmost“ exponenciální trendové křivky. Čím nižší (zápornější) hodnoty koeficient k nabývá, tím je přechod prvku intenzivnější. Pokud se ale tento koeficient blíží nule, přechodové procesy probíhají pomalu a nedostatečně. Dosahované indexy spolehlivosti R^2 prokazují dobrou shodu zvoleného typu exponenciální funkce s fyzikálním charakterem probíhajícího přenosového procesu.

Tab. 11: Hodnoty koeficientů k a R^2 pro jednotlivé modelové varianty.

Varianta dmýchání		k	R^2
Pozice	Průtok Ar (l.min ⁻¹)		
A	117	-0,1010	0,9489
	243	-0,1720	0,8793
	400	-0,1527	0,9737
St	117	-0,2627	0,9396
	243	-0,2442	0,9074
	400	-0,3573	0,9052
St, TR11	117	-0,1126	0,8839
	243	-0,2571	0,8020
	400	-0,2930	0,6957

Výsledky modelových experimentů zaměřených na vyhodnocení vlivu umístění dmyšného elementu nebo ponorné trysky na intenzitu průběhu přechodu prvku z kovové lázně do strusky v licí pánvi byly vyhodnoceny a sestaveny do přehledných grafů na **obr. 31**.

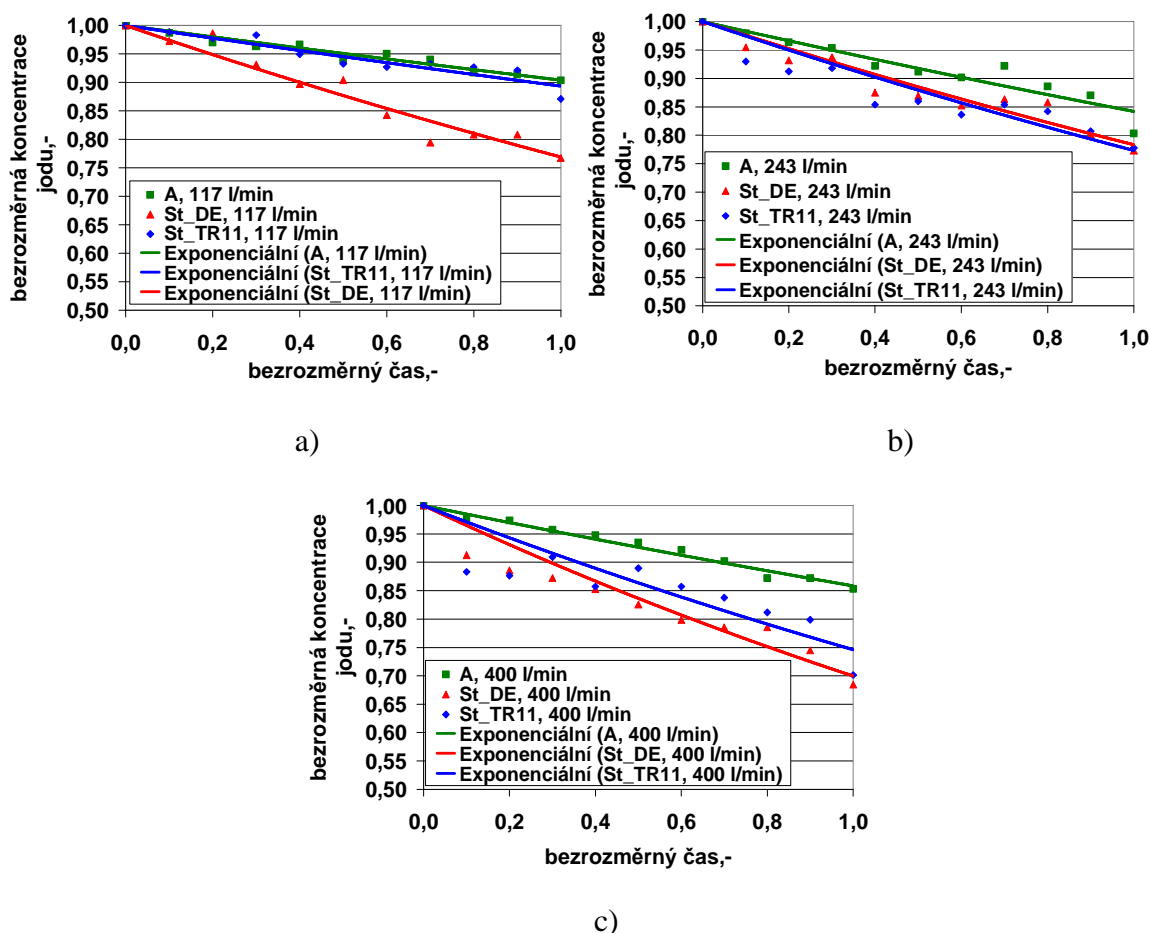


Obr. 31: Závislost bezrozměrného času na bezrozměrné koncentraci jodu při průtocích 117, 243, 400 l.min⁻¹ a použití: a) dmyšné tvárnice v pozici A, b) dmyšné tvárnice v pozici St, c) ponorné trysky v pozici St (hloubka jejího ústí ode dna pánve – 11 cm).

K nejrychlejšímu přechodu prvku dochází v případě použití dmyšného elementu ve středu dna pánve – pozice St (**obr. 31b**). V tomto případě byla v bezrozměrném čase $\theta = 1$ zjištěna hodnota bezrozměrné koncentrace 0,70. Obdobně intenzivního přechodu prvku je také dosaženo použitím ponorné trysky v definované pozici St s hloubkou jejího ústí ode dna licí pánve - 11 cm (**obr. 31c**). Hodnota koncentrace v čase $\theta = 1$ vycházela u tohoto umístění 0,75. Nejpomaleji dochází k přechodu prvku v případě excentrického umístění dmyšného elementu v pozici A (**obr. 31a**), což zároveň dokládá dosažená hodnota bezrozměrné koncentrace 0,90 v bezrozměrném čase = 1.

Podle klesajícího charakteru hodnot bezrozměrných koncentrací v čase $\theta = 1$ u jednotlivých variant umístění (excentrické umístění 0,90 (117 l.min⁻¹) → 0,86 (243 l.min⁻¹) → 0,84 (400 l.min⁻¹); umístění ve středu dna pánve 0,77 → 0,79 → 0,70; ponorná tryska 0,89 → 0,78 → 0,75) lze usoudit, že z pohledu intenzity dmýchání argonu na rychlost přechodu prvku dochází s určitými výjimkami k rychlejšímu přechodu prvku při intenzivnějším dmýchání plynu.

Jak je uvedeno v grafech na **obr. 32**, získané výsledky byly rovněž porovnány napříč jednotlivými variantami umístění dmyšných tvárnic a ponorné trysky v závislosti na použitých průtocích dmýchaného plynu (117, 243 a 400 l.min⁻¹).



Obr. 32: Závislost bezrozměrného času na bezrozměrné koncentraci jodu při použití tvárnice v pozicích A, St a ponorné trysky v pozici St (hloubka jejího ústí ode dna pánve – 11 cm) a průtoku: a) 117 l.min⁻¹, b) 243 l.min⁻¹, c) 400 l.min⁻¹.

Při nejnižším průtoku dmýchaného plynu 117 l.min^{-1} (**obr. 32a**) je s přihlédnutím na hodnotu bezrozměrné koncentrace 0,77 v čase $\theta = 1$ zřejmý rychlejší přechod prvku z vodného roztoku při uložení dmyšné tvárnice ve středu dna pánve (pozice St). Naopak nejpomalejšího přechodu prvku je při tomto průtoku dosaženo v případech excentrického umístění dmyšné tvárnice (pozice A) a použití ponorné trysky ve středu pánve (pozice St_TR11). Trendy bodů koncentrací napříč těmito dvěma variantami umístění jsou v rámci jednotlivých hodnot bezrozměrných koncentrací (excentrické umístění = 0,90 a ponorná tryska = 0,89) v bezrozměrném čase $\theta = 1$ téměř shodné.

Průběh křivek v oblasti průtoku dmýchaného plynu 243 l.min^{-1} (**obr. 32b**) naznačuje, že z hlediska přechodu prvku nejsou výrazné rozdíly mezi dmýcháním přes dmyšnou tvárnici a ponornou trysku ve středu pánve, kde hodnoty bezrozměrných koncentrací v čase $\theta = 1$ vycházely 0,79 a 0,78. Narozdíl od těchto dvou variant umístění docházelo k nejpomalejší intenzitě přechodu prvku v případě excentrického umístění dmyšného elementu, při kterém dosahovala bezrozměrná koncentrace hodnoty 0,86.

Při nejvyšším použitém průtoku dmýchaného plynu 400 l.min^{-1} (**obr. 32c**) dochází k nejrychlejšímu přechodu prvku v případě umístění dmyšné tvárnice ve středu pánve. U této varianty bylo dosaženo nejnižší hodnoty bezrozměrné koncentrace v bezrozměrném čase $\theta = 1$, konkrétně 0,70. Tato hodnota byla nejnižší ze všech zkoumaných variant a potvrzuje dřívější zjištění literárních poznatků, u kterých jsou přenosové procesy podporovány intenzivnějším dmýcháním plynu a centrálního umístění dmyšného elementu ve dně pánve. Také použití ponorné trysky v ose pánve vykazuje na základě zjištěné hodnoty bezrozměrné koncentrace (0,75) relativně intenzivní charakter sledovaného přechodu prvku. Excentrické umístění dmyšného elementu ve dně pánve opět prokázalo nejpomalejší charakter přechodu prvku z vodného roztoku do parafinového oleje, kdy koncentrace v bezrozměrném čase $\theta = 1$ dosáhla hodnoty 0,84.

Lze shrnout, že pro danou geometrii licí pánve je příznivější centrální umístění dmýchacího elementu, při kterém jsou dosahovány nejlepší výsledky z hlediska průběhu a rychlosti přenosových procesů, např. při rafinaci syntetickou struskou. Toto umístění však dle dřívějších údajů fyzikálního modelování nemusí být optimální z hlediska intenzifikace homogenizačních procesů.

5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce je věnovaná fyzikálnímu modelování přenosových procesů mezi kovem a struskou v licí pánvi. K analýze této problematiky bylo použito převážně zahraniční literatury, protože se kromě řešitelského pracoviště této problematice v ČR nikdo jiný nevěnuje.

V teoretické části diplomové práce byl proveden rozbor literárních údajů, zahrnující obecně známé poznatky o reakcích probíhajících mezi roztaveným kovem a roztavenou struskou, dále o reakci odsíření a vliv činitelů, jako chemické složení strusky, teplota, vliv ztekucujících přísad ad., na tuto reakci a faktorech řídících obsah síry v oceli při její rafinaci. V analýze literárních údajů zabývajících se problematikou fyzikálního modelování přenosových procesů byla pozornost zaměřena na teoretické poznatky simulace přenosových procesů a využití různých metodik modelování těchto procesů. V další fázi analýzy literárních údajů se řešil vliv přítomnosti „struskové fáze“ na přenosové procesy, emulgace strusky do kovu a oblast „struskového“ oka.

Na základě provedené analýzy lze konstatovat, že se k fyzikálnímu modelování přenosových procesů nejčastěji používá voda simulující ocel, organické kapaliny (např. olej) simulující strusku a stopovací látky (jod, thymol, kyselina benzoová ad.) simulující přechod síry nebo fosforu mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalinami.

V experimentální části je popsán model licí pánve, metodika modelování přenosových procesů, průběh vlastního experimentu a provedená analýza dosažených výsledků. Na fyzikálním modelu licí pánve sestrojeném v geometrickém měřítku 1:9 byla provedena simulace přenosových procesů.

1. Pozornost byla zaměřena především na kinetiku přenosu prvku mezi dvěma fázemi (kov-struska). U simulace tohoto procesu na vodním modelu přecházel jod z vodného roztoku trijodidu draselného (simulujícího ocel) do parafinového oleje (představujícího strusku).
2. Průběh přenosových procesů byl studován na základě změn koncentrace jodu při různých variantách dmýchání plynu s rozdílnými průtoky. Přechod prvku byl popsán matematickým vztahem, jehož výstupem je závislost bezrozměrné koncentrace na bezrozměrném čase.
3. V získaném vztahu je důležitou veličinou koeficient k , jehož hodnota určuje, jak intenzivně budou přenosové procesy probíhat. Čím zápornější hodnoty bude koeficient k nabývat, tím více jodu do olejového roztoku přejde.
4. Získané rovnice dosahují poměrně vysokých hodnot indexů spolehlivosti R^2 , což vypovídá o vhodnosti zvolení této aproximací získané funkce. V budoucnu by však bylo vhodné pokusit se nalézt funkci, která popisuje průběh přechodu prvku s ještě větší přesností a ve které by vystupovaly v podobě koeficientů fyzikální parametry ovlivňující studovaný proces.
5. Dosažené výsledky poukazují na rychlejší přechod prvku během dmýchání plynu přes středovou tvárnici. Obdobně intenzivního přechodu prvku je také dosaženo použitím ponorné trysky ve středu pánve a hloubce jejího ústí ode dna pánve – 11 cm. Naopak pomaleji dochází k přechodu prvku v případě excentrického umístění dmyšné tvárnice.

-
6. Účinnost přenosových procesů je podporována centrálním umístěním dmyšného elementu, resp. trysky a vyššími průtoky, což vede k intenzivnější emulgaci oleje (strusky) do vodného roztoku (oceli). Emulgací dochází ke zvětšení kontaktní plochy mezi struskou a kovem a urychlují se tak chemické reakce probíhající na jejich mezifázovém rozhraní.

Prezentovaná práce prokázala, že je i nadále třeba studiu přenosových pochodů probíhajících v lící pánvi věnovat náležitou pozornost. Výsledky takového výzkumu totiž mohou významným způsobem rozšířit rozsah teoretických poznatků o charakteru chování polykomponentních tavenin v chemickém reaktoru homogenizačního typu. Na základě výsledků získaných z fyzikálního modelování konkrétních provozních podmínek reálných lících pánví pak může dojít k výrazné optimalizaci technologie sekundární metalurgie.

LITERATURA

- [1] MYSLIVEC, T. *Fyzikálně – chemické základy ocelářství*. Praha, SNTL, 1971. 318-325, 342-353 s. ISBN 04-402-71.
- [2] KEPKA, M. *Rafinace oceli*. Praha, SNTL, 1989. 147-153 s. ISBN 80-03-00079-3.
- [3] ADOLF, Z., HORÁKOVÁ, D., BOCEK, D. Faktory řídící obsah síry v oceli při její rafinaci v pánvi. *Hutnické listy*, 2008, roč. LXI, č. 3, s. 23-25. ISSN 0018-8069.
- [4] LIPING, L. Mathematical Modeling of Fluid Flow and Mixing in Metallurgical Reactors with Bottom Gas Injection. [online]. *Massachusetts Institute of Technology*, 1996. 178 s. [cit. 2010-03-10]. Dostupné z <<http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/10685?show=full>>
- [5] MAZUMDAR, D., GUTHRIE, R. I. L. The Physical and Mathematical Modelling of Gas Stirred Ladle Systems. *ISIJ International*, 1995, vol. 35, no. 1, pp. 1-20. ISSN 0915-1559.
- [6] OGAWA, K., ONOUE, T. Mixing and Mass Transfer in Ladle Refining Process. *ISIJ International*, 1989, vol. 29, no. 2, pp. 148-153. ISSN 0915-1559.
- [7] SESHADRI, V. et. al. Physical Modeling of Mixing and Mass Transfer inside a Torpedo Car. *Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 7: Industrial Practice*. 2006, vol. 7, pp. 297-316. ISBN 9780873396400.
- [8] DA SILVA, C. A. et. al. Some Aspects of Slag-Metal Interaction in a Two Plume Stirred Ladle. [online]. *VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes & Salts, 18-21 January 2009*, [cit. 2010-03-11]. Sheraton Hotel & Convention Center. Santiago, Chile. Dostupné z <http://downloads.gecamin.cl/cierre_eventos/molten2009/prsntcns/00196_00888_pr.pdf>
- [9] SINGH, R. P., GHOSH, D. N. Cold Model Study of Mixing and Mass Transfer in LBE Process of Steelmaking. *ISIJ International*, 1990, vol. 30, no. 11, pp. 995-960. ISSN 0915-1559.
- [10] BENDA, M., MICHALEK, K. Fyzikální modelování přenosových pochodů v pánvových pecích. *Hutnické listy*, 1990, č. 11, s. 784-793.
- [11] KIM, S-H., FRUEHAN, R., J. Physical Modeling of Liquid/Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Ladles. *Metallurgical Transactions B*, 1987, vol. 18B, pp. 381-390. ISSN 0360-2141.

-
- [12] GHORAI, S., ROY, G. G., ROY, S. K. Physical Simulation of Impurity Removal through Submerged Liquid Slag Injection in Steel Melt. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, no. 1, pp. 37-42. ISSN 0915-1559.
- [13] RACLAVSKÝ, M., KRAYZEL, M., KORBÁŠ, M. Vizuální řízení procesu sekundární metalurgie podporované počítačovým zpracováním obrazu. In *14. mezinárodní metalurgická a materiálová konference Metal*, 2005, Hradec nad Moravicí, TRANGER s.r.o. 2005. ISBN 80-86840-13-1.
- [14] HAN, Z., HOLAPPA, L. Mechanisms of Iron Entrainment into Slag due to Rising Gas Bubbles. *ISIJ International*, 2003, vol. 43, no. 3, pp. 292-297. ISSN 0915-1559
- [15] SAVOLAINEN, J., FABRITIUS, T., MATTILA, O. Effect of Fluid Physical Properties on the Emulsification. *ISIJ International*, 2009, vol. 49, no. 1, pp. 29-36. ISSN 0915-1559.
- [16] DAYAL, P. *Study of the Slag-metal Interaction in Ladle Treatment*. Disertační práce. Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2005. ISBN 91-7178-025-4.
- [17] SUBAGYO, BROOKS, G. A., IRONS, G. A. Spout Eyes Area Correlation in Ladle Metallurgy. *ISIJ International*, 2003, vol. 43, no. 2, pp. 262-263. ISSN 0915-1559.
- [18] KRISHNAPISHARODY, K., IRONS, G. A. An Extended Model for Slag Eye Size in Ladle Metallurgy. *ISIJ International*, 2008, vol. 48, no. 12, pp. 1807-1809. ISSN 0915-1559.
- [19] MAZUMDAR, D., EVANS, J. W. Some Considerations Concerning Empirical Correlations for Plume (Spout) Eye Area in Slag Covered Metallic Melts. *ISIJ International*, 2003, vol. 43, no. 12, pp. 2076-2078. ISSN 0915-1559.
- [20] IGUCHI, M., et al. Spout Eye Area in Ladle Refining Process. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, no. 3, pp. 636-638. ISSN 0915-1559.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Experimentální vztahy a teoretické modely k určení koeficientů přenosu hmoty [4].

Tab. 2: Koeficienty přenosu hmoty z experimentálních prací [4].

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti vybraných materiálů [11].

Tab. 4: Fyzikální vlastnosti olejů a roztoků H_2O -NaCl při teplotě 25°C [15].

Tab. 5: Naměřené mezifázové napětí mezi oleji a roztoky H_2O - NaCl při teplotě 25°C [15].

Tab. 6: Naměřené kritické rychlosti roztoků H_2O – NaCl ve studovaných testech [15].

Tab. 7: Průměrné hodnoty naměřených průměrů kapek [15].

Tab. 8: Výsledky měření kritické rychlosti [16].

Tab. 9: Fyzikální vlastnosti použitých materiálů.

Tab. 10: Objemové průtoky plynu na modelu a díle.

Tab. 11: Hodnoty koeficientů k a R^2 pro jednotlivé modelové varianty.

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1:** Objemy roztoku thiosíranu o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ potřebného pro titraci 100 ml vodného roztoku jako funkce času; 50 l.min^{-1} [7].
- Obr. 2:** Objemy roztoku thiosíranu o koncentraci $0,006 \text{ mol.l}^{-1}$ potřebného k titraci 100 ml vodného roztoku při dvou kombinacích rychlosti dmýchání [8].
- Obr. 3:** Změna koncentrace jodu vyloučeného z tekutého benzenu při simulaci přenosových procesů mezi kovem a struskou; a) dva dmyšné elementy a pět průtoků plynu, b) čtyři dmyšné elementy a tři průtoky plynu [9].
- Obr. 4:** Změna koncentrace jodu v lázni modelu, pokryté vrstvou petroleje (struskou), v průběhu dmýchání dusíku do lázně a v průběhu následného ručního promíchávání systému lázeň – struska [10].
- Obr. 5:** Schéma modelového zařízení při simulaci kombinovaného dmýchání tekuté strusky do taveniny oceli [12].
- Obr. 6:** Závislost konstanty přenosu hmoty (k) na průtoku plynu (Q) při pokusech: a) s horní vrstvou oleje, b) s kombinovaným dmýcháním oleje a vzduchu [12].
- Obr. 7:** Závislost konstanty přenosu hmoty (k) na průtoku plynu (Q) při změně: a) rychlosti injektování oleje do lázně, b) hloubky ponoření trysky [12].
- Obr. 8:** Vliv tloušťky (H_s) a relativní tloušťky ($H_s' \cdot H_1'^{-1}$) vrstvy strusky vysoké tekutosti na hodnotu veličiny při $Q_v = 6,2$ (x); 12,3 (Δ); 18,5 (o); 24,7 (\square) $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [10].
- Obr. 9:** Homogenizační čas vs. hustota energie míchání pro tři různá umístění tvárnic s a bez vrstvy oleje [11].
- Obr. 10:** Vztah mezi $k_w A$ a rychlosti proudění při dmýchání středem [11].
- Obr. 11:** Účinek viskozity oleje na parametr přenosu hmoty pro dmýchání středovou tvárnici [11].
- Obr. 12:** Účinek objemu oleje na parametr přenosu hmoty pro dmýchání středovou tvárnici [11].
- Obr. 13:** Účinek velikosti tvárnice na parametr přenosu hmoty pro dmýchání středovou tvárnici [11].
- Obr. 14:** Vliv umístění tvárnice na parametr přenosu hmoty [11].
- Obr. 15:** Schéma pohledu shora na vrstvu strusky během dmýchání plynu vysokou průtokovou rychlostí podle různých umístění tvárnic [11].
- Obr. 16:** Srovnání mezi dmýcháním tvárnici a tryskou, a vliv hloubky ponoření trysky na parametr přenosu hmoty [11].
- Obr. 17:** Schéma emulgace strusky a kovu [13].
- Obr. 18:** Schématické znázornění míchání plynem, (a) jednotlivé vrstvy obarvené vod a oleje při absenci proudění plynu, (b) tvorba vodou obalených kapek oleje kolem struskového oka po dosažení kritické rychlosti a (c) struktura vodou obalených kapek oleje kolem struskového oka po stabilizaci proudění [16].

- Obr. 19:** Mechanismus tvorby vodou obalených kapek oleje při simulaci míchání plynem, (a) struskové oko vytvořeno pod kritickou rychlostí proudění, (b) tvorba kapek nad kritickou rychlostí [16].
- Obr. 20:** Schéma tvorby otevřeného oka při dmýchání plynu spodem [17].
- Obr. 21:** Závislost poměru bezrozměrných oblastí oka na dalších různých bezrozměrných parametřích (Q^* , h^* , ρ^*) vypočtených podle Krishnapisharody pro různé vícefázové systémy [18].
- Obr. 22:** Celkové schéma modelového zařízení.
- Obr. 23:** Ponorná tryska a dno licí pánve s vyfrézovanými drážkami pro umístění tvárnic.
- Obr. 24:** Nástroj určený k nalévání oleje na hladinu roztoku jodu.
- Obr. 25:** Zařízení k odběru vzorků.
- Obr. 26:** Odebrané vzorky vodného roztoku jodu v průběhu experimentu.
- Obr. 27:** Schématické znázornění umístění půdních dmyšných elementů a ponorné trysky.
- Obr. 28:** Vizuální přechod jodu z jeho vodného roztoku do parafinového oleje v průběhu experimentu; po a) 3 min., b) 6 min., c) 9 min., d) 12 min., e) 15 min., f) 18 min., g) 21 min., h) 24 min., i) 27 min od začátku experimentu.
- Obr. 29:** Zařízení a roztoky určené k titraci.
- Obr. 30:** Titrace vodného roztoku jodu thiosíranem sodným za přítomnosti roztoku škrobu.
- Obr. 31:** Závislost bezrozměrného času na bezrozměrné koncentraci jodu při průtocích 117, 243, 400 l.min⁻¹ a použití: a) dmyšné tvárnice v pozici A, b) dmyšné tvárnice v pozici St, c) ponorné trysky v pozici St (hloubka jejího ústí ode dna pánve – 11 cm).
- Obr. 32:** Závislost bezrozměrného času na bezrozměrné koncentraci jodu při použití tvárnice v pozicích A, St a ponorné trysky v pozici St (hloubka jejího ústí ode dna pánve – 11 cm) a průtoku: a) 117 l.min⁻¹, b) 243 l.min⁻¹, c) 400 l.min⁻¹.